Εθνικό Μετσοβίο Πολύτεχνειό

Σχολή Χημικών Μηχανικών

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μελέτη της Διαχυτότητας του Βενζολίου στο Ζεόλιθο Σιλικαλίτη με Στοχαστικές Προσομοιώσεις

Ονοματεπώνυμο:

Γάτσιου Χριστίνα-Άννα

Επιβλέπων Καθηγητής: Δώρος Ν. Θεοδώρου

Αθήνα Οκτώβριος 2011

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο υπολογιστικής επιστήμης και τεχνικής των υλικών υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Δ.Ν.Θεοδώρου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2010-2011.

Ευχαριστώ θερμά τον κ.Θεοδώρου που μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με αυτό το θέμα και για τους ορίζοντες που μου άνοιξε με αυτόν τον τρόπο. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ.Παπαδόπουλο που ήταν στην διάθεση μου για οποιαδήποτε απορία σε κάθε βήμα της διπλωματικής προσφέροντας πέραν από την επιστημονική και ψυχολογική υποστήριξη. Ιδιαίτερα ευχαριστώ τον Παναγιώτη Κολοκάθη για τη βοήθεια του τόσο στο ξεκίνημα όσο και σε όλη τη διάρκεια της διπλωματικής. Ακόμα την Εύη Παντατοσάκη και όλη την ομάδα του εργαστηρίου για το όμορφο περιβάλλον εργασίας που δημιούργησαν.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου που στάθηκαν δίπλα μου και με στήριξαν και με στηρίζουν όλα αυτά τα χρόνια άλλα και την φίλη και συνοδοιπόρο σε όλη την φοιτητική μου διαδρομή Ελένη Βαλιάντζα.

Περίληψη

Ο σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη του συστήματος Σιλικαλίτη-1 –Βενζολίου με μία στοχαστική προσομοίωση , την Kinetic Monte Carlo, που θα οδηγήσει στον υπολογισμό του τανυστή διάχυσης **D** στους 300K. Η προσομοίωση KMC είναι ένας τυχαίος περίπατος σε ένα τρισδιάστατο πλέγμα καταστάσεων που έχει προκύψει από τη Θεωρία Μεταβατικής Κατάστασης. Ο ρυθμοί μετάβασης μεταξύ αυτών των καταστάσεων έχουν προκύψει από την ίδια

Το βενζόλιο προσομοιώθηκε σαν τυχαίος περιπατητής που κινείται στο πλέγμα και η κίνηση του καθορίζεται από τις σταθερές ρυθμού μετάβασης. Ο αλγόριθμος KMC βασίζεται στην θεώρηση ότι όλο το φαινόμενο της διάχυσης διέπεται από μια στοχαστική ανέλιξη Poisson. Οι τροχιές των μορίων δεν προκύπτουν ντετερμινιστικά αλλά στοχαστικά.

Η προσομοιώσεις αυτές έγιναν για διάφορες σταθερές ρυθμού που έχουν υπολογιστεί για διαφορετικά ατομιστικά μοντέλα Σιλικαλίτη-1(εύκαμπτα ή άκαμπτα). Τέλος καταλήγουμε σε συμπεράσματα για τη διάχυση και την μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της διαχυτότητας.

Abstract

The scope of this thesis is to study the system Silicallite-1-Benzene through a stochastic simulation, the Kinetic Monte Carlo, and as to calculate the diffusion tensor at 300K. The KMC simulation is a random walk in a three dimensional lattice of states which have been estimated by the Transition State Theory. The transition rates between these states have arisen from the same theory.

Benzene is modeled as a random walker moving on the grid and the movement is determined by the transition rate constants. The KMC algorithm is based on the premise that the whole phenomenon of diffusion is governed by a stochastic Poisson process. The trajectories of particles do not result in deterministic but stochastic. The simulations were performed for different rate constants calculated for different atomistic models of Silicallite-1 (flexible or rigid). Finally we arrive at general conclusions on diffusion in Sillicalite-1 and on the method used to calculate the diffusivity.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1 Εισαγωγή	1
2 Θεωρητικό Υπόβαθρο	2
2.1. Ζεόλιθοι	2
2.1.1. Γενικά	2
2.1.2. Ο Ζεόλιθος ZSM-5	3
2.1.3. Η Σημασία του συστήματος ZSM-5 - Βενζολίου	4
2.2. Στοιχεία Στατιστικής Μηχανικής	5
2.2.1. Βασικές έννοιες	5
2.2.2. Το Κανονικό Στατιστικό Σύνολο (<i>NVT</i>)	6
2.2.3. Μέσες τιμές στατιστικών συνόλων	8
2.3. Μαρκοβιανή Διαδικασία	9
2.4.Η Εξίσωση Master	10
2.5. Διάχυση στα Μικροπορώδη Υλικά	11
2.5.1. Γενικά	11
2.5.2. Συντελεστές Διάχυσης	12
2.5.3. Η Ανισοτροπία της Διάχυσης	14
2.6. Θεωρία Μεταβατικής Κατάστασης(TST)	18
2.6.1. Γενικά	18
2.6.2.Εξαγωγή των Σταθερών Ρυθμού	18
2.6.3. Αρμονική Προσέγγιση	22
3 Η έρευνα της διάχυσης του Βενζολίου στο Σιλικαλίτη-1 μέχρι τώρα	23
3.1.Πειραματικές Μετρήσεις	23

3.2. Μοριακές Προσομοιώσεις της διάχυσης Βενζολίου στο Ζεόλιθο Σιλικαλίτη
24
3.3. Το Πλέγμα της Προσομοίωσης3
4 Μεθοδολογία3
4.1.Γενικά3
4.2. Προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής (MD)3
4.3.Αλγόριθμος Kinetic Monte Carlo (KMC)3
4.4.Αριθμητική Επίλυση της Εξίσωσης Master με τη Μέθοδο Euler4
5 Υλοποίηση4
5.1.Γενικά4
5.2.Περιγραφή του Προγράμματος4
6 Αποτελέσματα4
6.1.Γενικά4
6.2.Έλεγχος του Προγράμματος5
6.3.Βενζόλιο –Σιλικαλίτης-15
6.4.Συγκεντρωτικό διάγραμμα της διάχυσης του βενζολίου στον Σιλικαλίτη-
στους 300Κ6
7 Συμπεράσματα6
Βιβλιογραφία6

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

Στο παρόν Κεφάλαιο θα γίνει μια συνοπτική παρουσίαση του σκελετού της εργασίας αυτής, μέσω μιας επισκόπησης των σημαντικότερων σημείων του κάθε κεφαλαίου που την απαρτίζει. Σε γενικές γραμμές οι βασικές ενότητες είναι το θεωρητικό υπόβαθρο, η μέχρι σήμερα έρευνα στη διάχυση του βενζολίου στο ZSM-5, η υπολογιστική μέθοδος που ακολουθήσαμε, υλοποίηση, τα αποτελέσματα και ο σχολιασμός τους.

Στο Κεφάλαιο 2 γίνεται μια σύντομη επισκόπηση του θεωρητικού υποβάθρου πάνω στο οποίο στηρίζεται η παρούσα διπλωματική εργασία. Σε πρώτη φάση δίνονται πληροφορίες για τη δομή και τη χρήση των ζεολίθων και πιο συγκεκριμένα του ζεολίθου ZSM-5. Στη συνέχεια παρουσιάζονται μερικές βασικές έννοιες της Στατιστικής Μηχανικής και των Στοχαστικών Διαδικασιών. Τέλος παρουσιάζονται τα βασικά σημεία της Θεωρίας Μεταβατικών Καταστάσεων (TST), μέσω της οποίας λήφθηκαν οι σταθερές ρυθμού που χρησιμοποιούνται στην εργασία.

Στο Κεφάλαιο 3 αναφέρονται αποτελέσματα της μέχρι σήμερα ερευνητικής δουλειάς πάνω στη διάχυση του βενζολίου στο ζεόλιθο σιλικαλίτη τόσο σε πειραματικό επίπεδο, όσο και σε επίπεδο υπολογιστικής προσομοίωσης.

Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται γενικά στοιχεία για τις τρεις μεθόδους υπολογισμού της διαχυτότητας του βενζολίου, της Μοριακής Δυναμικής, της κινητικής προσομοίωσης Monte Carlo (Kinetic Monte Carlo, KMC) και της αριθμητικής επίλυσης της εξίσωσης Master. Παρουσιάζεται λεπτομερώς ο αλγόριθμος της KMC για το πρόβλημα της διάχυσης. Παρουσιάζεται επίσης το μοντέλο πάνω στο οποίο έγινε η προσομοίωση στην παρούσα εργασία.

Στο Κεφάλαιο 5 γίνεται περιγραφή του προγράμματος KMC και δίνονται τα χαρακτηριστικά και οι λεπτομέρειες της υλοποίησης του προγράμματος.

Στο Κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται οι παράμετροι και οι συνθήκες κάτω από τις οποίες έλαβαν χώρα οι προσομοιώσεις καθώς και τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκριτικά με τα αποτελέσματα δημοσιεύσεων που χρησιμοποίησαν την ίδια μεθοδολογία.

Τέλος στο Κεφάλαιο 7 γίνεται μια συζήτηση πάνω στα αποτελέσματα καθώς και τις προεκτάσεις της παρούσας εργασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Θεωρητικό Υπόβαθρο

2.1. Ζεόλιθοι

2.1.1. Γενικά

Οι ζεόλιθοι είναι μικροπορώδη κρυσταλλικά υλικά με πόρους που έχουν περίπου το μέγεθος μικρών μορίων, όπως το νερό ή το κανονικό εξάνιο (η διάμετρος των πόρων είναι συνήθως 3-12Å). Οι ζεόλιθοι αποτελούνται από ομοιοπολικά συνδεδεμένα ΤΟ₄ τετράεδρα στα οποία το Τ- (τετραεδρικό) άτομο είναι συνήθως πυρίτιο ή αργίλιο. Κάθε άτομο οξυγόνου ανήκει σε δύο διαφορετικά τετράεδρα. Επίσης, σύμφωνα με τον κανόνα του Löwenstein συνδέσεις του τύπου Al-O-Al είναι απαγορευμένες και επομένως ο λόγος Si/Al δεν μπορεί να είναι μικρότερος του 1. Καθώς οι γωνίες του κάθε τετραέδρου συνδέονται με άλλα τετράεδρα ,σχηματίζεται ένα τρισδιάστατο δίκτυο πόρων και κοιλοτήτων μέσα στο οποίο μπορούν να διεισδύσουν και να διαχυθούν μικρά μόρια. Για το λόγο αυτό, οι ζεόλιθοι έχουν την ικανότητα να δρουν ως καταλύτες σε χημικές διεργασίες οι οποίες πραγματοποιούνται μέσα στους πόρους τους. Εμφανίζουν, επίσης, εκλεκτικότητα και μπορούν να διαχωρίσουν μόρια με βάση το μέγεθός τους, το σχήμα τους και την πολικότητά τους, χρησιμεύοντας έτσι ως μοριακά κόσκινα. Τα κατιόντα που περιέχουν ανταλλάσσονται εύκολα με άλλους τύπους μέσα σε υδατικά διαλύματα, αποδίδοντάς τους ιδιότητες αποσκληρυντικές και εν γένει απορρυπαντικές, όσον αφορά σε υδατικά διαλύματα που εμφανίζουν υψηλή σκληρότητα λόγω παρουσίας διαλελυμένων αλάτων ή περιέχουν βαρέα μέταλλα. Η γνώση της γεωμετρίας, του όγκου και του μεγέθους των πόρων, καθώς και της ιονεναλλακτικής τους συμπεριφοράς, είναι θεμελιώδους σημασίας για την αποδοτικότερη χρήση τους (1).

Υπάρχουν δύο βασικοί λόγοι που σε αυτή την εργασία αλλά και γενικότερα επικεντρώνεται το ενδιαφέρον στους ζεολίθους. Ο πρώτος είναι η τεράστια επιτυχία τους ως προσροφητικών μέσων και καταλυτών σε διαχωρισμούς και διεργασίες χημικής μετατροπής. Ο δεύτερος είναι ότι η συνήθης αρχιτεκτονική των πόρων τους βοηθάει στην ερμηνεία πειραματικών μελετών της διάχυσης και διευκολύνει τη θεωρητική μελέτη και μοντελοποίηση που δεν θα μπορούσε να γίνει τόσο άμεσα για τη διάχυση π.χ. στον μικροπορώδη άνθρακα (2).

Πληροφορίες για την πορώδη δομή όλων των ζεολιθικών τύπων, κρυσταλλογραφικά δεδομένα, αναφορές και λεπτομέρειες για τη συμμετρία και τις δομικές μονάδες που απαρτίζουν τους διάφορους ζεολιθικούς κρυστάλλους βρίσκονται στον Άτλαντα των Ζεολιθικών Τύπων Πλαισίων (Atlas of Zeolite Framework Types) που έχει δημοσιεύσει η Η Επιτροπή Δομής της Διεθνούς Ένωσης για τους Ζεόλιθους (Structure Commission of the International Zeolite Association) (3). Οι βασικές μέθοδοι προσδιορισμού της δομής του πλέγματος ενός ζεολίθου, της εύρεσης του χημικού τύπου, του μήκους και των γωνιών των δεσμών είναι η περίθλαση ακτίνων Χ, η περίθλαση νετρονίων και ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR) στερεάς κατάστασης.

2.1.2. Ο Ζεόλιθος ZSM-5

Ο ζεόλιθος ZSM-5 ανήκει στην οικογένεια των ζεολίθων MFI (συμβολισμός κατά IUPAC) και η χημική του σύσταση δίνεται από τον τύπο [Na_n (H₂O)₁₆] [Al_nSi_{96-n}O₁₉₂]-**MFI**, όπου n < 27. Σε υψηλά ποσοστά Si/AI (μικρά n), ο ζεόλιθος εμφανίζει μεγάλη σταθερότητα στην κρυσταλλική του δομή. Τα ιόντα νατρίου μπορούν να αντικατασταθούν από κατιόντα υδρογόνου, σχηματίζοντας ζεόλιθο HZSM-5. Επίσης, τα μόρια νερού του κρυστάλλου απομακρύνονται με θέρμανση και δεν υπάρχουν κατά τη χρήση του ζεόλιθου. Όταν η αναλογία Si/AI γίνει μεγαλύτερη του 1000, τότε πρακτικά σχεδόν δεν υπάρχουν άτομα εργιλίου στη δομή του και ο ζεόλιθος εμφανίζεται στην πυριτική του μορφή με το όνομα Σιλικαλίτης-1 (Silicalite-1).

Στο σιλικαλίτη-1 σχηματίζονται δύο τύποι διαύλων (καναλιών). Ο πρώτος είναι ευθύγραμμος και κατευθύνεται κατά μήκος της *y*-κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης [010]. Ο δεύτερος, ο ημιτονοειδής δίαυλος, που ονομάζεται έτσι εξαιτίας της κυματοειδούς μορφής του, έχει μέση διεύθυνση παράλληλη προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα *x* [100]. Και οι δύο δίαυλοι έχουν ελλειπτικές διατομές με διαστάσεις κύριων αξόνων ίσες με 5.3 Å x 5.6 Å (ευθύγραμμος) και 5.1 Å x 5.5 Å (ημιτονοειδής), ενώ οι είσοδοι τους σχηματίζονται από δεκαμελείς δακτυλίους ατόμων οξυγόνου (Σχήμα2-1).



Σχήμα 2-1. (α) όψη του δεκαμελούς δακτυλίου κατά μήκος της [100], (β) όψη του δεκαμελούς δακτυλίου κατά μήκος της [010].

Οι διασταυρώσεις των διαύλων σχηματίζουν μεγαλύτερους θαλάμους με διαμέτρους ίσες με 9 Å. Όσον αφορά στις διαστάσεις των πόρων του, ο Σιλικαλίτης-1 βρίσκεται ανάμεσα στους ζεολίθους με μικρούς πόρους (π.χ. χαβαζίτης, ζεόλιθος Α) και τους ζεόλιθους με μεγάλους πόρους (π.χ.φωγιασίτης, μορδενίτης).

Πειραματικές μελέτες (4) έδειξαν ότι η κρυσταλλική δομή του Σιλικαλίτη-1 περνά από μια μετάπτωση στους 350 K, από μια μορφή μονοκλινούς συμμετρίας σε μια μορφή ορθορομβικής συμμετρίας. Αυτή η μετάπτωση μπορεί να προκληθεί και σε σταθερή θερμοκρασία από την παρουσία ροφημένων μορίων μέσα στους πόρους του ή με την αύξηση των ατόμων αργιλίου στο πλέγμα (16-18). Στις προσομοιώσεις της διπλωματικής αυτής χρησιμοποιήθηκε η ορθορομβική συμμετρία της δομής του σιλικαλίτη.

Τα χαρακτηριστικά του ορθορομβικού συστήματος κρυσταλλογραφικής συμμετρίας (Pnma space group, No62) υπάρχουν στους Διεθνείς Κρυσταλλογραφικούς Πίνακες (3). Η μοναδιαία κυψελίδα έχει διαστάσεις a = 20.1Å, b = 19.7Å, c = 13.1Å (Σχήμα 2-2). Οι παράμετροι για τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας, καθώς και οι συντεταγμένες των ατόμων του πλέγματος για το Σιλικαλίτη-1 στην ορθορομβική του μορφή δίνονται από πειραματικά δεδομένα περίθλασης ακτίνων Χ στην εργασία των Olson et al. (5).



Σχήμα 2-2. Η δομή των καναλιών στο Σιλικαλίτη-1.

2.1.3. Η Σημασία του συστήματος ZSM-5 - Βενζολίου.

Ο συνθετικός ZSM-5 και η καθαρά πυριτική μορφή του Σιλικαλίτης-1 είναι από τους ζεόλιθους που έχουν μελετηθεί περισσότερο. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η δομή αποτελείται από ευθύγραμμα κανάλια που διασταυρώνονται με λίγο στενότερα ημιτονοειδή κανάλια (Σχήμα 2-2). Το μέγεθος των πόρων του είναι τέτοιο ώστε μπορεί να φιλοξενήσει μονοκυκλικά αρωματικά μόρια, όπως το βενζόλιο, αλλά η διάχυση αλκυλιωμένων αρωματικών μέσα στον ζεόλιθο γίνεται όλο και πιο δύσκολη καθώς μεγαλύτεροι υποκαταστάτες προστίθενται στο φαινολικό δακτύλιο. Αυτή η εκλεκτικότητα μοριακού σχήματος (shape-selectivity) που παρουσιάζει ο ZSM-5 είναι ιδιαίτερα σημαντική στην πετροχημική βιομηχανία (6). Για παράδειγμα, ο ισομερισμός του ξυλολίου, όπως αυτός καταλύεται από το ZSM-5, οδηγεί στην εκλεκτική παραγωγή του πιο πολύτιμου ισομερούς του, το οποίο και είναι το p-ξυλόλιο. Αυτό συμβαίνει γιατί η διαχυτότητα του p-ξυλολίου στο ZSM-5 είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του m-ξυλολίου ή του ο-ξυλολίου, και έτσι ο συγκεκριμένος καταλύτης επιτρέπει την ταχεία έξοδο του p-ξυλολίου από τον κρύσταλλο, ενώ τα άλλα δύο ισομερή παραμένουν για μακρύτερο χρόνο στον κρύσταλλο και μετατρέπονται σε p-ξυλόλιο (7).

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για την κατανόηση των μηχανισμών μεταφοράς των αρωματικών μορίων στο ZSM-5 και άλλους ζεολίθους, ώστε να αναπτυχθούν νέες διεργασίες στηριγμένες στη μοριακή εκλεκτικότητα, αλλά και να βελτιωθούν ήδη υπάρχουσες.

Το σύστημα Χε και Σιλικαλίτη-1, αν και δεν έχει ιδιαίτερο βιομηχανικό ενδιαφέρον, είναι το πρώτο που μελετήθηκε με εφαρμογή της θεωρίας TST και της μεθόδου KMC το 1991 (4). Το ότι το ξένο είναι ένα μόριο με λίγους βαθμούς ελευθερίας (μόνον τρεις μεταφορικούς) διευκόλυνε τη μελέτη της διάχυσης.

2.2. Στοιχεία Στατιστικής Μηχανικής

2.2.1. Βασικές έννοιες

Η στατιστική φυσική (8) έχει ως κύριο αντικείμενό της τη μελέτη συστημάτων που αποτελούνται από ένα μεγάλο αριθμό δομικών μονάδων και συνεπώς έχουν πολλούς βαθμούς ελευθερίας. Αυτές οι δομικές μονάδες μπορεί να είναι άτομα, μόρια, ιόντα, ηλεκτρόνια ή άλλα σωματίδια και συνήθως είναι πρακτικά άπειρες στο πλήθος. Ένας πλήρης μικροσκοπικός χαρακτηρισμός ενός τέτοιου συστήματος απαιτεί το μικροσκοπικό προσδιορισμό όλων αυτών των δομικών μονάδων, δηλαδή ένα πολύ μεγάλο αριθμό μεταβλητών. Αντιθέτως ,η μακροσκοπική περιγραφή που προσδιορίζει τη μακροκατάσταση του συστήματος χρειάζεται μόνο λίγες μεταβλητές , οι οποίες επαρκούν για τον πλήρη προσδιορισμό των μακροσκοπικά παρατηρούμενων ιδιοτήτων. Σκοπός της στατιστικής φυσικής είναι να συσχετίσει το μικροσκοπικό επίπεδο περιγραφής με το αντίστοιχο μακροσκοπικό.

Έστω ότι έχουμε ένα σύστημα N σωματιδίων που αλληλεπιδρούν. Εξαιτίας αυτών των αλληλεπιδράσεων το σύστημα εξελίσσεται στο χρόνο και σε τυχαία χρονική στιγμή tπεριγράφεται από τις γενικευμένες συντεταγμένες $\mathbf{r}^N \equiv (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, ..., \mathbf{r}_N)$ και τις γενικευμένες ορμές $\mathbf{p}^N \equiv (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, ..., \mathbf{p}_N)$ για όλα τα σωματίδιά του.

Ονομάζουμε χώρο των απεικονίσεων (configuration space) τον πολυδιάστατο διανυσματικό χώρο από τον οποίο παίρνει τιμές το διάνυσμα γενικευμένων συντεταγμένων $\mathbf{r}^N \equiv (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, ..., \mathbf{r}_N)$ και χώρο ορμών (momentum space) τον πολυδιάστατο διανυσματικό χώρο από τον οποίο παίρνει τιμές το διάνυσμα γενικευμένων ορμών $\mathbf{p}^N \equiv (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, ..., \mathbf{p}_N)$. Συνολικά ονομάζουμε χώρο φάσεων (phase space) τον πολυδιάστατο διανυσματικό χώρο από τον οποίο παίρνει τιμές το διάνυσμα:

$$\mathbf{X}^{N} \equiv (\mathbf{p}^{N}, \mathbf{r}^{N}) \equiv (\mathbf{p}_{1}, \mathbf{p}_{2}, ..., \mathbf{p}_{N}; \mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2}, \mathbf{r}_{3}, ..., \mathbf{r}_{N})$$
(2.1)

Οι 3N μεταβλητές $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, ..., \mathbf{r}_N$ (γενικευμένες συντεταγμένες) ονομάζονται αλλιώς και μικροσκοπικοί βαθμοί ελευθερίας του συστήματος.

Η μικροσκοπική κατάσταση ενός συστήματος N σωματιδίων σε τυχαία χρονική στιγμή t απεικονίζεται από ένα χαρακτηριστικό σημείο $\mathbf{X}^N \equiv (\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$ στο χώρο των φάσεων. Στη θερμοδυναμική ισορροπία οι μικροσκοπικές μεταβλητές του συστήματος δεν μεταβάλλονται με το χρόνο, έχουμε δηλαδή μόνιμη κατάσταση (*steady state*). Σε μικροσκοπική κλίμακα, όμως, το σύστημα μεταβαίνει συνεχώς από τη μία μικροκατάσταση στην άλλη διαγράφοντας μια τροχιά στο χώρο φάσεων (γραμμή μιας διάστασης σε χώρο διαστάσεων 6N). Αυτή η τροχιά καθορίζεται από τις εξισώσεις της κίνησης του Νεύτωνα και από τη φύση των περιορισμών που δρουν πάνω στο σύστημα, με αρχικές συνθήκες αυτές της αρχικής κατάστασης.

Το πρόβλημα είναι ότι οι ακριβείς μικρο- καταστάσεις από τις οποίες περνά το σύστημα είναι ουσιαστικά άγνωστες και είναι απίθανο να προσδιοριστεί με βεβαιότητα σε ποια μικρο-κατάσταση βρίσκεται το σύστημα σε δεδομένη χρονική στιγμή. Ευτυχώς, αυτή η αβεβαιότητα μπορεί να περιγραφεί από μια συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας $\rho(\mathbf{X}^N, t)$ που χαρακτηρίζει το χώρο φάσεων του συστήματος και εκφράζει το στατιστικό βάρος με το οποίο εμφανίζεται κάθε μικρο-κατάσταση. Με άλλα λόγια η πιθανότητα το σύστημα να βρίσκεται σε στοιχείο του όγκου του χώρου φάσεων μεταξύ \mathbf{X}^N και $\mathbf{X}^N + d\mathbf{X}^N$ σε χρόνο t είναι

 $\rho(\mathbf{X}^{N},t)d^{6N}X \equiv \rho(\mathbf{p}^{N},\mathbf{r}^{N},t)d^{3N}pd^{3N}r \equiv \rho(\mathbf{p}_{1},...,\mathbf{p}_{N};\mathbf{r}_{1},...,\mathbf{r}_{N})d^{3}p_{1}d^{3}p_{2}...d^{3}p_{N}d^{3}r_{1}d^{3}r_{2}...d^{3}r_{N}d^{3}r_{N}d^{3}r_{1}d^{3}r_{N}d^{3}r_{N}d^{3}r_{1}d^{3}r_{2}...d^{3}r_{N}d^{3}r$

Η $\rho(X^N,t)$ ορίζει μια πολυδιάστατη συνεχή κατανομή πιθανοτήτων στο χώρο φάσεων και ικανοποιεί τη συνθήκη :

$$\int_{\Gamma} \rho(\mathbf{X}^{N}, t) d^{6N} X \equiv \int_{\Gamma} \rho(\mathbf{p}^{N}, \mathbf{r}^{N}, t) d^{3N} p d^{3N} r = 1$$
(2.2)

Όπου Γείναι ολόκληρος ο χώρος των φάσεων (συνθήκη κανονικοποίησης συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας *ρ*). Σε θερμοδυναμική ισορροπία η συνάρτηση *ρ*είναι ανεξάρτητη του χρόνου.

Όταν λοιπόν, αναφερόμαστε σε ένα υλικό σύστημα υπό συγκεκριμένους μακροσκοπικούς περιορισμούς, αναφερόμαστε όχι σε μία συγκεκριμένη μικρο-κατάσταση, αλλά σε ένα τεράστιο αριθμό μικρο-καταστάσεων που είναι συμβατές με τους περιορισμούς. Με τον όρο στατιστικό σύνολο (*ensemble* κατά τον J.W.Gibbs) αναφερόμαστε σε ένα σύνολο μεγάλου αριθμού παρόμοιων συστημάτων που υπόκεινται στους ίδιους μακροσκοπικούς περιορισμούς, αλλά μπορεί να βρίσκονται σε διαφορετική μικρο-κατάσταση. Σε κάθε χρονική στιγμή *t* το *ensemble* μπορεί να περιγραφεί από μία συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας $\rho(\mathbf{X}^N, t)$ στο χώρο φάσεων.

2.2.2. Το Κανονικό Στατιστικό Σύνολο (NVT)

Οι προσομοιώσεις για την εξαγωγή των σταθερών ρυθμού της διάχυσης στο Σιλικαλίτη-1 έγιναν στο Κανονικό Στατιστικό Σύνολο υπό σταθερή θερμοκρασία *T*=300 K γι'αυτό θεωρείται σκόπιμο να αναφερθούμε σε αυτό.

Το κανονικό στατιστικό σύνολο αποτελεί έναν φορμαλισμό για την πρόβλεψη θερμοδυναμικών ιδιοτήτων οποιουδήποτε συστήματος υπό σταθερά *N,V,T*.

Σύμφωνα με την Κβαντική Θεώρηση: Έστωσαν E_i , i = 0, 1, 2,οι ενέργειες των μικροκαταστάσεων που μπορεί να προσλάβει το σύστημα. Αυτές προκύπτουν από επίλυση της εξίσωσης Scrödinger υπό δεδομένα N και V. Επιτρέπονται περισσότερες της μίας μικροκατάστασης να έχουν την ίδια ενέργεια (εκφυλισμός). Ορίζουμε κανονική συνάρτηση μερισμού(canonical partition function):

$$Q = \sum_{i} e^{-\beta E_i}$$
(2.3)

Όπου $\beta = \frac{1}{k_{\rm B}T}$ και $k_{\rm B} = \frac{R}{N_{\rm Avo}}$ είναι η σταθερά Boltzmann, με Rτην σταθερά τέλειων αερίων και $N_{\rm Avo}$ τον αριθμό Avogadro.

Επίσης ορίζουμε κατανομή πιθανοτήτων μικροκαταστάσεων :

$$p_i = \frac{1}{Q} e^{-\beta E_i}$$
(2.4)

Η ενέργεια Helmholtz Α βρίσκεται ως:

$$A = -k_{\rm B}T\ln Q = -\frac{1}{\beta}\ln Q \tag{2.5}$$

Η εξίσωση αυτή ορίζει μια συνάρτηση A(N,V,T), δηλαδή μία θεμελιώδη εξίσωση της θερμοδυναμικής σε αναπαράσταση ενέργειας Helmholtz.

Σε αυτό το σημείο μπορούμε να παρουσιάσουμε την «ημικλασσική συνάρτηση μερισμού» (semiclassical partition function):

$$Q(N,V,T) = [q^{\text{int}}(T)]^N \frac{1}{N!} (\frac{2\pi m k_B T}{h^2})^{\frac{3N}{2}} \int e^{-\beta U(r_1,...,r_N)} d^3 r_1 ... d^3 r_N$$

ή

$$Q(N,V,T) = \frac{\left[q^{\text{int}}(T)\right]^{N}}{N!\Lambda^{3N}} \int e^{-\beta U(r_{1},...,r_{N})} d^{3}r_{1}...d^{3}r_{N}$$
(2.6)

Όπου q^{int} το τμήμα της συνάρτησης μερισμού που οφείλεται στις συνεισφορές πυρηνικών, ηλεκτρονιακών, δονητικών και περιστροφικών βαθμών ελευθερίας των μορίων, που υποτίθεται ότι δεν επηρεάζονται από την παρουσία άλλων μορίων. Η ποσότητα :

$$\Lambda = \Lambda(T) = \left(\frac{h^2}{2\pi m k T}\right)^{1/2}$$
(2.7)

Είναι το θερμικό μήκος κύματος των μορίων. Το Λ έχει διαστάσεις μήκους. Είναι της τάξης του μήκους κύματος De Broglie ενός μορίου με μάζα m και ενέργεια $k_{\rm B}T$. Όταν οι διαμοριακές αποστάσεις είναι συγκρίσιμες με το Λ , η κλασσική προσέγγιση δεν είναι πλέον ικανοποιητική.

Η εξίσωση (2.6) μπορεί να γραφτεί και ως :

$$Q(N,V,T) = \frac{\left[q^{\text{int}}(T)\right]^{N}}{N!\Lambda^{3N}} Z(N,V,T)$$
(2.8)

Όπου

$$Z(N,V,T) = \int e^{-\beta U(r_1,...,r_N)} d^3 r_1 ... d^3 r_N$$
(2.9)

Είναι το ολοκλήρωμα απεικόνισης (configurational integral).

2.2.3. Μέσες τιμές στατιστικών συνόλων

Η μέση τιμή στατιστικού συνόλου $\langle A \rangle$ οποιασδήποτε ποσότητας $A(\mathbf{X}^N)$ μπορεί να υπολογιστεί, αν ληφθεί υπόψη η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας ρ πάνω σε όλες τις καταστάσεις του χώρου φάσεων (δηλαδή από όλα τα μέλη του *ensemble*), από τον ακόλουθο τύπο:

$$\left\langle A\right\rangle = \frac{\int A(\mathbf{X}^{N})\rho(\mathbf{X}^{N},t)d^{6N}X}{\int \rho(\mathbf{X}^{N},t)d^{6N}X} = \frac{\int A(\mathbf{p}^{N},\mathbf{r}^{N})\rho(\mathbf{p}^{N},\mathbf{r}^{N},t)d^{3N}pd^{3N}r}{\int \rho(\mathbf{p}^{N},\mathbf{r}^{N})d^{3N}pd^{3N}r}$$
(2.10)

Σε κατάσταση ισορροπίας υπάρχει μια ισότητα μεταξύ μέσης τιμής στατιστικού συνόλου (ensemble average) και χρονικής μέσης τιμής (time average) ενός φυσικού μεγέθους. Η ισότητα αυτή εκφράζεται από το εργοδικό θεώρημα του Birkhoff. Αν και υπάρχουν συστήματα (με λίγους βαθμούς ελευθερίας και ασθενή σύζευξη μεταξύ τους) στα οποία το θεώρημα δεν εφαρμόζεται, θεωρείται ότι ισχύει για τη συντριπτική πλειοψηφία των φυσικών συστημάτων. Ένδειξη γι'αυτό είναι το ότι προβλέψεις μακροσκοπικών μεταβλητών από μέσες τιμές στατιστικού συνόλου επαληθεύονται από πειραματικές μετρήσεις – οι πειραματικές μετρήσεις δίνουν στην ουσία χρονικές μέσες τιμές πάνω στις μικρο-καταστάσεις που διέρχεται το σύστημα στο χώρο φάσεων καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης.

Τέλος, η πείρα μας διδάσκει πως ένα στατιστικό σύνολο μοριακών συστημάτων – το σύνολο περιγράφεται από συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας $\rho(\mathbf{X}^N, t)$ - που δεν αλληλεπιδρούν με το περιβάλλον τους και που χαρακτηρίζονται από σταθερή ολική ενέργεια, οποιεσδήποτε και να είναι οι αρχικές συνθήκες υπό τις οποίες σχηματίστηκε, τείνει, παρερχομένου του χρόνου, σε μία στάσιμη κατάσταση, χαρακτηριζόμενη από μία συνάρτηση πυκνότητας $\rho^{\rm eq}(\mathbf{X}^N)$, που δεν εξαρτάται από το χρόνο. Στην ασυμπτωτική αυτή στάσιμη κατάσταση λέμε πως έχουμε ένα στατιστικό σύνολο ισορροπίας (equilibrium ensemble).

2.3. Μαρκοβιανή Διαδικασία

Η Μαρκοβιανή διαδικασία είναι μια στοχαστική διαδικασία (ανέλιξη) που ικανοποιεί δύο συνθήκες :

- Η έκβαση κάθε δοκιμής ανήκει σε ένα πεπερασμένο σύνολο δυνατών εκβάσεων, που αποκαλείται χώρος καταστάσεων (state space).
- Η έκβαση μιας δοκιμής εξαρτάται μόνον από την έκβαση της αμέσως προηγούμενης δοκιμής. (η «μνήμη» της κατάστασης του συστήματος διατηρείται μόνο κατά τη διάρκεια ενός βήματος).

Κεντρική έννοια στη θεωρία των αλυσίδων Markov είναι η πιθανότητα μεταπτώσεως (transition probability), P_{nm} . Εκφράζει την πιθανότητα ότι μια δοκιμή οδηγεί στην κατάσταση n δεδομένου ότι η αμέσως προηγουμένη δοκιμή έχει οδηγήσει στην κατάσταση m. Η τιμή της P_{nm} εξαρτάται από τις τιμές των m, n, αλλά είναι ανεξάρτητη του πού ακριβώς μέσα στην ακολουθία δοκιμών κείται η θεωρούμενη μετάπτωση. Είναι, δηλαδή, ανεξάρτητη του αριθμού δοκιμών που έχουν επιτελεσθεί η του χρόνου.

Συγκεντρώνοντας όλες τις τιμές P_{nm} για όλες τις δυνατές καταστάσεις n και m, σχηματίζουμε έναν πίνακα πιθανοτήτων μεταπτώσεως (transition probability matrix). Ο πίνακας αυτός εμπεριέχει όλες τις πληροφορίες που χρειαζόμαστε για τη δυναμική που διέπει την «εξέλιξη» της ακολουθίας Markov.

Στον πίνακα των πιθανοτήτων μεταπτώσεως \underline{P} το άθροισμα των στοιχείων σε κάθε στήλη του πίνακα ισούται με 1 (το σύστημα πρέπει να βρίσκεται σε κάποια κατάσταση στο τέλος ενός βήματος). Αυτή η ιδιότητα τον καθιστά στοχαστικό πίνακα. Η αλυσίδα Markov προσεγγίζει μια οριακή κατανομή πιθανοτήτων Π η οποία ικανοποιεί τη συνθήκη μόνιμης κατάστασης :

 $\underline{P}\underline{\Pi} = \underline{\Pi} \tag{2.11}$

Αυτό σημαίνει ότι το \prod είναι ιδιοδιάνυσμα του στοχαστικού πίνακα \underline{P} που αντιστοιχεί στην ιδιοτιμή 1.

Το διάνυσμα πιθανοτήτων μόνιμης κατάστασης \prod καθορίζεται πλήρως από τον πίνακα \underline{P} , και δεν επηρεάζεται διόλου από το πού αρχίσαμε.

Οι αλυσίδες Markov στις οποίες μπορεί κανείς τελικά να πάει από οποιαδήποτε κατάσταση προς οποιαδήποτε άλλη κατάσταση του συστήματος, λέγονται εργοδικές. Μια εργοδική Markov έχει πάντα οριακή κατανομή πιθανοτήτων καταστάσεων Π.

Αν ο πίνακας πιθανοτήτων μεταπτώσεως είναι πλήρης (όλα τα στοιχεία μη μηδενικά), η αλυσίδα Markov είναι εργοδική. Αν ο πίνακας πιθανοτήτων είναι σύνθετος διαγώνιος (block diagonal), η αλυσίδα Markov δεν είναι εργοδική (1).

2.4.Η Εξίσωση Master

Οι εξισώσεις Master είναι ένα σύνολο πρώτης τάξης διαφορικών εξισώσεων που περιγράφουν τη χρονική εξέλιξη της πιθανότητας ενός συστήματος να καταλαμβάνει κάθε μια κατάσταση από ένα σύνολο N διακριτών καταστάσεων ως προς τη συνεχή μεταβλητή t (χρόνος). Έτσι για ένα σύστημα που μπορεί να βρεθεί σε οποιαδήποτε από N διακριτές καταστάσεις μεταξύ των οποίων εκτελεί μεταβάσεις, συμβολίζουμε με $P_i(t)$ την πιθανότητα το σύστημα να βρίσκεται στην κατάσταση i ($1 \le i \le N$) στο χρόνο t. Όλες οι πιθανότητες καταστάσεων συνθέτουν ένα N-διάστατο διάνυσμα $\mathbf{P}(t)$.

Η εξίσωση μάστερ που περιγράφει το σύστημα δίνεται από τη σχέση :

$$\frac{\partial \mathbf{P}(t)}{\partial t} = \mathbf{K} \mathbf{P}(t)$$

Ή για την *i* κατάσταση :

$$\frac{\partial P_i(t)}{\partial t} = \sum_{j \neq i} P_j(t) k_{j \to i} - P_i(t) \sum_{j \neq i} k_{i \to j}$$
(2.12)

Όπου **K** είναι ο πίνακας των σταθερών ρυθμού μετάβασης μεταξύ των καταστάσεων. Στην εξίσωση (2.12) η σταθερά ρυθμού μετάβασης (πιθανότητα μετάβασης ανά μονάδα χρόνου) από την κατάσταση i στην κατάσταση j συμβολίζεται με $k_{i\to j}$. Για τα στοιχεία του πίνακα **K** ισχύει: $K_{ij} = k_{j\to i}$ ($j \neq i$), $K_{ii} = -\sum_{j\neq i} k_{i\to j}$. Ο αριθμός των καταστάσεων καθορίζει τη διάσταση του πίνακα **K**, ενώ ο τρόπος που συνδέονται οι καταστάσεις μεταξύ τους καθορίζει τη μορφή του.

Όταν οι ρυθμοί μετάβασης είναι σταθερές ανεξάρτητες του χρόνου (όπως στη διάχυση βενζολίου στο σιλικαλίτη-1: οι μεταβάσεις μεταξύ των καταστάσεων, λόγω διαχωρισμού κλιμάκων χρόνου, είναι σπάνια συμβάντα) η εξίσωση μάστερ παριστάνει μια διαδικασία Poisson (9).

Σε μεγάλους χρόνους το σύστημα φτάνει σε μια κατανομή πιθανότητας ισορροπίας $\mathbf{P}(\infty)$ και ισχύει

$$\mathbf{KP}^{\mathrm{eq}} = 0 \tag{2.13}$$

Η (2.13) ισχύει όταν ισχύει η ισχυρότερη σχέση:

$$P_j^{\text{eq}}k_{j\to i} = P_i^{\text{eq}}k_{i\to j}$$
(2.14)

Η σχέση (2.14) εκφράζει ότι η πιθανότητα να παρατηρηθεί μια μετάβαση του συστήματος από μια κατάσταση *i* σε μια κατάσταση *j* είναι ίση με την πιθανότητα να παρατηρηθεί η αντίστροφη μετάβαση από τη *j* στην *i* και λέγεται συνθήκη λεπτομερούς ισορροπίας (microscopic reversibility,or detailed balance). Αυτή η σχέση δεσμεύει τις σταθερές ρυθμού και όταν το σύστημα βρίσκεται εκτός ισορροπίας. Με άλλα λόγια, η (2.14) θέτει περιορισμούς στις σταθερές ρυθμού. Αν ο πίνακας των σταθερών ρυθμού την παραβιάζει, η δυναμική εξέλιξη του συστήματος δεν ανταποκρίνεται στο φυσικό σύστημα πχ. αν η σταθερά ρυθμού μια μετάβασης τεθεί μηδέν ενώ η αντίστροφη είναι μή μηδενική, τότε παραβιάζεται η μικροσκοπική αντιστρεπτότητα.

2.5. Διάχυση στα Μικροπορώδη Υλικά

2.5.1. Γενικά

Η διάχυση ροφημένων μορίων σε πορώδη υλικά παίζει πολύ σημαντικό ρόλο, όπως ήδη τονίστηκε, στη χρήση αυτών των υλικών σε διεργασίες διαχωρισμού και την ετερογενή κατάλυση. Η μεταφορά μάζας πολλές φορές καθορίζει το ρυθμό της ετερογενούς κατάλυσης. Οπότε, αν εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διάχυση, διαφορές στο μέγεθος του ζεολιθικού κρυστάλλου μπορούν να οδηγήσουν σε αλλαγές στον παρατηρούμενο ολικό ρυθμό της αντίδρασης, στην εκλεκτικότητα ή και στα δύο. Η κατανόηση της διάχυσης, λοιπόν, είναι ιδιαίτερα σημαντική.

Η διάχυση στους πόρους μπορεί να προκύψει από πολλούς διαφορετικούς μηχανισμούς που εξαρτώνται από το μέγεθος των πόρων, την συγκέντρωση των ροφημένων μορίων και άλλους παράγοντες. Στους μικροπόρους όπως οι ενδοκρυσταλλικοί (intracrystalline) πόροι των ζεολίθων το διαχεόμενο μόριο ποτέ δεν ξεφεύγει από το πεδίο δυνάμεων του υλικού. Αυτού του είδους η διάχυση αναφέρεται σαν ενδοκρυσταλλική (intracrystalline) διάχυση και περιγράφει τη μεταφορά σε τέτοια συστήματα. Διακρίνεται δε από τη διάχυση σε μεγαλύτερους πόρους, όπου το μόριο ξεφεύγει από την επιρροή του δυναμικού πεδίου. Η μεταφορά μάζας στους μακροπόρους προκύπτει από την μοριακή διάχυση, διάχυση Knudsen, ροή Poiseulle και επιφανειακή διάχυση. Η διάχυση στους μακροπόρους είναι μια σύνθετη ιδιότητα που περιλαμβάνει συνεισφορές από τους διάφορους μηχανισμούς και εξαρτάται από τη δομή των πόρων. Η ενδοκρυσταλλική μεταφορά μάζας είναι πιο συγκεκριμένη (10).

Η κινητικότητα των μορίων μέσα από τους στενούς πόρους ενός μικροπορώδους ζεόλιθου μπορεί να επηρεάσει την αποτελεσματικότητα της κατάλυσης που εξαρτάται από την εκλεκτικότητα μοριακού σχήματος, μιας πολύ ενδιαφέρουσας και σημαντικής πτυχής της κατάλυσης των ζεολίθων. Η εκλεκτικότητα μοριακού σχήματος μπορεί να οφείλεται σε διάφορους παράγοντες, όπως οι διαφορετικές διαχυτότητες αντιδρώντων και προϊόντων. Τέτοια είναι και η περίπτωση της παραγωγής p-ξυλολίου από το τολουόλιο στο ZSM-5. Κλειδί στη μελέτη της κατάλυσης με εκλεκτικότητα μοριακού σχήματος είναι η καλύτερη κατανόηση της ενδοκρυσταλλικής διάχυσης.

Εκφραστές της μοριακής δυναμικής σε μικροπορώδη υλικά είναι οι συντελεστές διάχυσης και έχουν ρόλο-κλειδί στο σχεδιασμό οποιασδήποτε διεργασίας που ο ρυθμός της καθορίζεται από τη μεταφορά στους μικροπόρους (2).

2.5.2. Συντελεστές Διάχυσης

Όταν μάζα, ενέργεια ή ορμή μεταφέρεται μέσα από ένα σύστημα, η μεταφορά περιγράφεται μια φαινομενολογική σχέση της μορφής

Ροή = - συντελεστής × κινούσα δύναμη

Η ροή μετράει την μεταφορά ανά μονάδα χώρου στη μονάδα του χρόνου, η κλίση (gradient) δίνει την κινούσα δύναμη της ροής και ο συντελεστής χαρακτηρίζει την αντίσταση στη ροή. Παραδείγματα είναι ο νόμος του Fick στη διάχυση, ο νόμος του Ohm στον ηλεκτρισμό, ο νόμος του Fourier στην αγωγή θερμότητας.

Για την περίπτωση της μονοδιάστατης διάχυσης ενός συστατικού που βρίσκεται αραιά κατανεμημένο μέσα σε ένα στάσιμο μέσο, από το νόμο του Fick έχουμε :

$$N\dot{x} = -D\frac{\partial N}{\partial x}$$
(2.15)

Όπου N = N(x,t) ο αριθμός των μορίων ανά μονάδα όγκου που βρίσκονται στη θέση x στο χρόνο t, \dot{x} είναι η τοπική ταχύτητα στο (x,t) και D ο συντελεστής διάχυσης. Έτσι $N\dot{x}$ είναι η ροή. Από την αρχή διατήρησης της μάζας σε έναν απειροστό όγκο ελέγχου του ρευστού, παίρνουμε την εξίσωση της συνέχειας:

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{\partial (N\dot{x})}{\partial x} = 0$$
(2.16)

Και συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις (2.15), (2.16) παίρνουμε την εξίσωση της διάχυσης:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2}$$
(2.17)

Για ένα σύνολο αρχικών συνθηκών, η εξίσωση διάχυσης έχει λύση N(x,t).Για παράδειγμα για N_0 άτομα στο x = 0 και t = 0 η λύση της (2.17) είναι :

$$N(x,t) = \frac{N_{o}}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left\{\frac{-x^{2}}{4Dt}\right\}$$
(2.18)

Κατά αυτόν τον τρόπο σε κάθε χρόνο t > 0 τα άτομα είναι χωρικά κατανεμημένα σε μια κατανομή Gauss γύρω από την αρχή, και καθώς ο χρόνος περνάει τα άτομα διαχέονται μακριά από την αρχή, διευρύνοντας την κατανομή Gauss.

Σε κάθε χρόνο t > 0 η δεύτερη ροπή της κατανομής δίνει τη μέση τετραγωνική μετατόπιση των ατόμων

$$\left\langle x(t) - x(0)^2 \right\rangle = \frac{1}{N_o} \int x^2 N(x,t) dx$$
(2.19)

Αντικαθιστώντας την (2.18) στην (2.19) και κάνοντας ολοκλήρωση βρίσκουμε τη μέση τετραγωνική μετατόπιση συναρτήσει του συντελεστή διάχυσης

$$\left\langle x(t) - x(0)^{2} \right\rangle = 2Dt$$
 (2.20)

Το αποτέλεσμα αυτό εφαρμόζεται σε περιπτώσεις που ο χρόνος *t* είναι μεγαλύτερος σε σχέση με την μέση τιμή του χρόνου μεταξύ των μοριακών συγκρούσεων.

Για τη διάχυση στις τρεις διαστάσεις και αντικαθιστώντας τον αριθμό των μορίων με τη συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας P για ένα ισότροπο υλικό ισχύει η σχέση

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2})P$$
(2.21)

Η λύση της διαφορικής σε μία διάσταση δίνει :

$$P_x(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_x t}} \exp\left\{\frac{-x^2}{4D_x t}\right\}$$
(2.22)

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx P_x(x,t) = 1$$
(2.23)

Παρόμοιες σχέσεις ισχύουν και για την y και z διεύθυνση. Λόγω ισοτροπίας $D_x = D_y = D_z = D$ ισχύει :

$$P(r,t) = P_x(x,t)P_y(y,t)P_z(z,t) = (4\pi Dt)^{-3/2} \exp\left\{\frac{-r^2}{4Dt}\right\}$$
(2.24)

Στην περίπτωση ανισοτροπίας μπορούμε να υποθέσουμε ότι οι τρεις συνιστώσες της κατανομής πιθανότητας είναι ασυσχέτιστες και έτσι

$$P(r,t) = P_x(x,t)P_y(y,t)P_z(z,t) = \frac{(4\pi t)^{-3/2}}{\sqrt{D_x D_y D_z}} \exp\left\{-\frac{x^2}{4D_x t} - \frac{y^2}{4D_y t} - \frac{z^2}{4D_z t}\right\}$$
(2.25)

Καθώς $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$,είναι το άθροισμα τριών ανεξάρτητων μεταβλητών, αποδεικνύεται ότι

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} P(r,t)r^2 dx dy dz = 2D_x t + 2D_y t + 2D_z t$$
(2.26)

Σε αναλογία με την περίπτωση της ισότροπης διάχυσης ένα συνολικό Dμπορεί να οριστεί από την

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} P(r,t)r^2 dx dy dz = 6Dt$$
(2.27)

Εξαιτίας της σχέσης (2.26) το D συνδέεται με τα D_x , D_y και D_z με την σχέση:

$$D = \frac{D_x + D_y + D_z}{3}$$
(2.28)

Για την ανισότροπη διάχυση η μέση μετατόπιση μπορεί να υπολογιστεί ξεχωριστά για κάθε κατεύθυνση από την σχέση:

$$D_a = \lim_{t \to \infty} \frac{d\left\langle \left| r_a(t) - r_a(0) \right|^2 \right\rangle}{2dt}$$
(2.29)

Όπου το a αναφέρεται στις x, y, z συνιστώσες του διανύσματος θέσης r.

Η (2.20) βρέθηκε από τον Einstein και είναι μια σχέση που συνδέει ιδιότητες μεταφορά με το χρόνο ή μέσες τιμές στατιστικού συνόλου σε συστήματα ισορροπίας.

Ο συντελεστής αυτοδιάχυσης εκφράζει τη μεταφορική κίνηση των μορίων για ροφημένα μόρια ενός είδους και μπορεί να υπολογιστεί από την MD και άλλες μεθόδους σαν μέση τιμή για όλα τα μόρια. Γι'αυτό πλεονεκτεί στις προσομοιώσεις καθώς μειώνει το στατιστικό σφάλμα. Στην προσομοίωση ο υπολογισμός του γίνεται από τη σχέση:

$$D_{a} = \frac{1}{2N} \lim_{t \to \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \sum_{i}^{N} \left[r_{a,i}(t) - r_{a,i}(0) \right]^{2} \right\rangle$$
(2.30)

Που δείχνει ότι D είναι ανάλογο της κλίσης της μέσης τιμής μετατόπισης σε μεγάλους χρόνους (11).

2.5.3. Η Ανισοτροπία της Διάχυσης

Η ανισοτροπία της διάχυσης σημαίνει ότι η διάχυση είναι διαφορετική σε κάθε κατεύθυνση. Η ανισοτροπία στη διάχυση μπορεί να προκύψει σαν άμεσο αποτέλεσμα της ανισότροπης δομής του μέσου μέσα στο οποίο επιτελείται η διάχυση, όπως συμβαίνει στα

ανισότροπα στερεά και τους υγρούς κρυστάλλους. Η πηγή της ανισοτροπίας στους ζεόλιθους συζητείται αν συντομία παρακάτω.

Στους ζεόλιθους που χρησιμοποιούνται σαν μοριακά κόσκινα η ανισοτροπία οφείλεται κυρίως στην αλληλεπίδραση μεταξύ των διαχεόμενων μορίων και του ζεολιθικού σκελετού. Η διάχυση των μορίων στο ζεόλιθο γίνεται ανισότροπη γιατί η σταθερά ρυθμού για την έξοδο από μια κατάσταση είναι διαφορετική για κάθε κατεύθυνση.

Σε ανισότροπο μέσο ο, ο συντελεστής διάχυσης της εξίσωσης διάχυσης είναι ένας τανυστής που έχει τη μορφή:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{pmatrix}$$
(2.31)

Στο σιλικαλίτη-1, επιλέγοντας τους άξονες *x, y, z* κατά μήκος των κύριων κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων που ορίζονται από τα διανύσματα βάσης **a**, **b**, **c** του ορθορομβικού κρυσταλλικού πλέγματος, ο τανυστής διαχυτότητας προσλαμβάνει τη διαγώνια μορφή :

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & D_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & D_{zz} \end{pmatrix}$$
(2.32)

Στη δημοσίευσή του ο Kärger (12), εφαρμόζοντας τυχαίους περιπάτους σε ένα δίκτυο διασταυρωνόμενων καναλιών αποδεικνύει, ότι ο τανυστής της διάχυσης συνίσταται από αλληλοεξαρτώμενα στοιχεία. Βασιζόμενος στη γεωμετρία του πλέγματος βρίσκει διάφορα όρια για τους λόγους των στοιχείων του τανυστή διάχυσης. Συγκεκριμένα χρησιμοποιεί τη ζεολιθική δομή του ZSM-5 που αποτελείται από ευθύγραμμα και ημιτονοειδή κανάλια που διασταυρώνονται (Σχήμα 2-3). Η μετακίνηση στην *z* κατεύθυνση μπορεί να επιτευχθεί μόνο από διαδοχικές μεταβάσεις ανάμεσα στα ευθύγραμμα και ημιτονοειδή κανάλια με την παραδοχή της διάχυσης Knudsen ότι τα μόρια που συγκρούονται με μια επιφάνεια επανεκπέμπονται με τυχαίο τρόπο.



Σχήμα 2-3. (α)Τρία διαδοχικά μοναδιαία κελιά , (β)προβολή των καναλιών στο y - z επίπεδο για μια περιοχή εύρους τριών μοναδιαίων κελιών.

Σε μια διασταύρωση των ευθύγραμμων και ημιτονοειδών καναλιών, αν η πιθανότητα μετάβασης σε ευθύγραμμο κανάλι είναι p_1 , τότε η πιθανότητα μετάβασης σε ημιτονοειδές είναι p_2 (όπου $p_1 = 1 - p_2$). Η αλληλεξάρτηση των διαχυτοτήτων στις διαφορετικές κατευθύνσεις μπορεί να ληφθεί από τη μέση μετατόπιση στις 3 κατευθύνσεις σε ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα t. Ο Kärger εισάγει των αριθμό των βημάτων μεταξύ των παρακείμενων κορυφών κατά μήκος των τμημάτων ευθύγραμμων καναλιών(n_1) και κατά μήκος ημιτονοειδών καναλιών (n_2)που μάλιστα συνδέονται με τη σχέση :

$$n_1 / n_2 = p_1 / p_2 \tag{2.32}$$

Έτσι για στοιχειώδη τυχαίο περίπατο στο μοναδιαίο κελί η μέση μετατόπιση στο χρόνο *t* κατά μήκος του *x* και *y* θα είναι

$$\langle X^2 \rangle = n_2 (a/2)^2 \qquad \langle Y^2 \rangle = n_1 (b/2)^2$$
 (2.33)

Όπου a/2 και b/2 συμπίπτουν με το μήκος βήματος ανάμεσα σε δύο διασταυρώσεις κατά μήκος των ημιτονοειδών καναλιών και ευθύγραμμων καναλιών, αντίστοιχα. Σε αντίθεση με τις μετατοπίσεις κατά μήκος των x και y,τα επιτυχή βήματα κατά μήκος της z διεύθυνσης δεν είναι ασυσχέτιστα και για να υπολογιστεί η μέση μετατόπιση μετά από n_2 βήματα κατά μήκος των ημιτονοειδών καναλιών πρέπει να ληφθούν υπόψη και οι όροι της διασταύρωσης. Αποδεικνύεται ότι

$$\langle Z^2 \rangle = n_2 (c/2)^2 p_1$$
 (2.34)

Από τη σχέση του Einstein

$$\langle X^2 \rangle = 2D_x t \quad \langle Y^2 \rangle = 2D_y t \quad \langle Z^2 \rangle = 2D_z t$$
 (2.35)

Από τις σχέσεις (2.33) και (2.34) προκύπτει

$$\frac{(c/2)^2}{D_z} = \frac{(a/2)^2}{D_x} + \frac{(b/2)^2}{D_y}$$
(2.36)

Η σχέση (2.36) σημαίνει ότι ο μέσος χρόνος διάχυσης στην *z* κατεύθυνση είναι το άθροισμα των χρόνων διάχυσης στην *x* και *y* κατεύθυνση για τα ίδια πολλαπλάσια του μοναδιαίου κελιού. Για κανονικοποιημένες διαχυτότητες ως προς το μήκος των βημάτων στις τρείς κατευθύνσεις

$$D_{x}^{(n)} = D_{x} / (a/2)^{2} \qquad D_{y}^{(n)} = D_{y} / (b/2)^{2}$$
$$D_{z}^{(n)} = D_{z} / (c/2)^{2} \qquad (2.37)$$

Οδηγούμαστε στη

$$\frac{1}{D_z^{(n)}} = \frac{1}{D_x^{(n)}} + \frac{1}{D_y^{(n)}}$$
(2.38)

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την είναι τα εξής :

- 1. Η διαχυτότητα στη z διεύθυνση είναι μικρότερη από τις άλλες δύο.
- 2. Για μέση διαχυτότητα στο x y επίπεδο ίση με $1/2(D_x + D_y)$, η D_z είναι μέγιστη για $D_x = D_y$.
- 3. Για διαφορετικές κινητικότητες στα δύο είδη καναλιών, η D_z προσεγγίζει τη διαχυτότητα των καναλιών με την μικρότερη κινητικότητα.

Τέλος καταλήγει ότι υπάρχει ένα κάτω όριο στον παράγοντα ανισοτροπίας.

$$f = \frac{1}{2} \frac{D_x + D_y}{D_z}$$
(2.39)

Ο λόγος αυτός που εκφράζει την κινητικότητα του ροφημένου μορίου στα ημιτονοειδή και ευθύγραμμα κανάλια έχει όριο 4.4, ανεξάρτητα από το είδος του ροφημένου μορίου.

2.6. Θεωρία Μεταβατικής Κατάστασης(TST)

2.6.1. Γενικά

Η διάχυση ενός αέριου μορίου μέσα σε ένα μικροπορώδες μέσο όπως ο Σιλικαλίτης -1 είναι συχνά αργή γιατί το μόριο δαπανά το μεγαλύτερο μέρος του χρόνου του εκτελώντας ταχείες τοπικές κινήσεις εντοπισμένο σε ενεργειακά ευνοϊκές περιοχές του χώρου των απεικονίσεων μέσα στη δομή του υλικού. Κατά αραιά χρονικά διαστήματα λαμβάνουν χώρα στοιχειώδη "άλματα" ή μεταβάσεις από μια τέτοια ευνοϊκή περιοχή σε μια παρακείμενη. Κάθε τέτοιο άλμα απαιτεί την υπέρβαση ενός φράγματος (ελεύθερης)ενέργειας. Η διάχυση επέρχεται ως αποτέλεσμα μιας μακράς διαδοχής αλμάτων ανάμεσα στις ενεργειακά ευνοϊκές περιοχές.

Τις περιοχές αυτές του χώρου των απεικονίσεων, όπου το μόριο περνά το περισσότερο χρόνο του, θα τις καλούμε καταστάσεις. Οι καταστάσεις είναι «φρέατα» χαμηλής ενέργειας που περιέχουν ένα ή περισσότερα τοπικά ελάχιστα της (ελεύθερης) ενέργειας ως προς τις συντεταγμένες που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν το σύστημα. Οι μεταβάσεις ανάμεσα στις καταστάσεις είναι σπάνια συμβάντα (infrequent events) με την έννοια ότι ο μέσος χρόνος που πρέπει να παρέλθει για να επιτελεστεί μια μετάβαση που απομακρύνει το σύστημα από μια κατάσταση είναι μεγάλος σε σχέση με το χρόνο που χρειάζεται για να αποκτήσουν την κατανομή ισορροπίας οι απεικονίσεις που επισκέπτεται το σύστημα μέσα στην κατάσταση. Αναπαριστώντας κάθε κατάσταση με ένα σημείο στο χώρο απεικονίσεων και συνδέοντας τις καταστάσεις μεταξύ των οποίων είναι δυνατή η μετάβαση, λαμβάνουμε ένα δίκτυο καταστάσεων. Το δίκτυο αυτό αποτελεί το πλέγμα της προσομοίωσης.

Επειδή ο χρόνος που περνά το σύστημα σε μια κατάσταση ⁱ περιμένοντας να μεταβεί σε μια άλλη είναι πολύ μεγάλος, το σύστημα «ξεχνά» πώς εισήλθε σε αυτή την κατάσταση. Κατά αυτόν τον τρόπο η δυναμική διαδικασία περιορίζεται σε ανεξάρτητα επιτυχή άλματα μεταξύ γειτονικών καταστάσεων ⁱ \rightarrow ^j. Για κάθε μετάβαση υπάρχει μια σταθερά ρυθμού $k_{i\rightarrow j}$ η οποία εκφράζει την δεσμευμένη πιθανότητα στη μονάδα του χρόνου να συμβεί μια μετάβαση ⁱ

2.6.2.Εξαγωγή των Σταθερών Ρυθμού

Η θεωρία μεταβατικών καταστάσεων (Transition State Theory, TST) παρέχει μια εκτίμηση της σταθεράς ρυθμού συναρτήσει του ενεργειακού φράγματος μεταξύ των καταστάσεων (Σχήμα 2-4). Θεωρούμενου ενός στατιστικού συνόλου από πολλά αντίγραφα του συστήματος, προετοιμασμένα υπό τις ίδιες συνθήκες, η σταθερά ρυθμού $k_{i\to j}$ είναι το κλάσμα των αντιγράφων του συστήματος στα οποία επιτελείται μετάβαση από την παρούσα θέση *i* προς μια συγκεκριμένη από τις γειτονικές θέσεις του σωματιδίου ανά μονάδα χρόνου. Όπως αναφέρθηκε στο Τμήμα 2.4, η $k_{i\to j}$ είναι μια υπό συνθήκη πιθανότητα μετάβασης ανά μονάδα χρόνου.



Σχήμα 2-4. Η θεωρία μεταβατικών καταστάσεων παρέχει μια εκτίμηση της σταθεράς ρυθμού $k_{0\to 1}$ συναρτήσει των ενεργειών και ιδιοσυχνοτήτων στα 0, †.

Για να περιγράψουμε τον τρόπο υπολογισμού των σταθερών ρυθμού θα θεωρήσουμε το απλό παράδειγμα ενός συστήματος του οποίου η δυναμική μπορεί να περιγραφεί με έναν βαθμό ελευθερίας x. Ένα τέτοιο σύστημα θα μπορούσε να είναι το ένα σωματίδιο μάζας m που κινείται κατά μήκος ενός μονοδιάστατου πλέγματος θέσεων (Σχήμα 2-5). Το σωματίδιο εκτελεί τυχαίο περίπατο στο μονοδιάστατο πλέγμα, εκτελεί άλματα μόνο μεταξύ γειτονικών θέσεων και τα διαδοχικά άλματα είναι ασυσχέτιστα μεταξύ τους. Η συνολική αλληλεπίδραση του σωματιδίου με τα άτομα του πλέγματος περιγράφεται από τη συνάρτηση δυναμικής ενέργειας U(x).



Σχήμα 2-5. Διάχυση σωματιδίου σε μονοδιάστατο πλέγμα.

Οι καταστάσεις Α και Β ορίζονται σαν λεκάνες γύρω από τα τοπικά ελάχιστα (θέσεις ευσταθούς ισορροπίας) Ο και 2b. Οι καταστάσεις χωρίζονται από το σημείο x = b. Ο βαθμός ελευθερίας x αναφέρεται ως «συντεταγμένη αντίδρασης» και το σύνολο των σημείων x = b ως «διαχωριστική (υπερ)επιφάνεια». Στο μονοδιάστατο παράδειγμα όμως αυτή η διαχωριστική επιφάνεια δεν είναι επιφάνεια αλλά ένα μοναδικό σημείο.

Το σωματίδιο εναλλάσσει ενέργεια με τα σωματίδια του πλέγματος. Έτσι τα άτομα του πλέγματος λειτουργούν σαν ένα λουτρό (δεξαμενή θερμότητας) που αλληλεπιδρά με το σωματίδιο. Επίσης το σωματίδιο θεωρείται θερμικά εξισορροπημένο με το λουτρό θερμοκρασίας Τ. Από τη στατιστική μηχανική για το κανονικό στατιστικό σύνολο *NVT* (Κεφάλαιο 2.2.2.) η πιθανότητα να βρίσκεται το σωματίδιο σε μια θέση δίνεται από τη σχέση

$$\rho(x,p) = c \exp\left[-\frac{1}{k_{\rm B}T}\left(\frac{p^2}{2m} + U(x)\right)\right]$$
(2.40)

Μετά από κανονικοποίηση εντός των ορίων της κατάστασης -b,b (Σχήμα 2-6).



Σχήμα 2-6. Συνάρτηση δυναμικής ενέργειας.

$$\int_{-b}^{b} \rho(x, p) dx dp = 1$$
(2.41)

βρίσκεται η σταθερά *c* της σχέσης.

$$c = \frac{1}{\int\limits_{-b}^{b} dx \int\limits_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{p^2}{2m} + U(x)\right)\right]}$$
(2.42)

Έτσι για το κανονικό στατιστικό σύνολο ισχύει :

$$\rho(x,p) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{k_B T}\left(\frac{p^2}{2m} + U(x)\right)\right]}{\int\limits_{-b}^{b} dx \int\limits_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{1}{k_B T}\left(\frac{p^2}{2m} + U(x)\right)\right]}$$
(2.43)

Από τον ορισμό της σταθεράς ρυθμού, για δίοδο του συστήματος μέσα από τη διαχωριστική επιφάνεια *x=b* με ορμή *p*,

$$dk^{TST} = \frac{d\pi i \theta \alpha v \acute{o}\tau \eta \tau \alpha}{dt} = \frac{\rho(b, p) dx dp}{dt} = \frac{\rho(b, p) u dt dp}{dt} = \rho(b, p) u dp = \rho(b, p) \frac{p}{m} dp$$
(2.44)

και, ολοκληρώνοντας πάνω σε όλες τις δυνατές τιμές της ορμής,

$$k^{TST} = \int dk^{TST} = \int_{0}^{\infty} \rho(x, p) \frac{p}{m} dp$$
(2.45)

Στη σχέση (2.45) το κάτω όριο ολοκλήρωσης είναι μηδέν γιατί για να περάσει το σωματίδιο το φράγμα απαιτείται p > 0. Αντικαθιστώντας την $\rho(x, p)$ στην παίρνουμε τη σχέση :

$$k^{TST} = \frac{\exp\left[-\frac{U(b)}{k_BT}\right]_{0}^{\infty} p \exp\left[-\frac{p^2}{2mk_BT}\right] dp}{m \int_{-b}^{b} \exp\left[-\frac{U(x)}{k_BT}\right] dx \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_BT}\right) dp}$$
(2.46)
$$k^{TST} = \frac{1}{2} \left(\frac{2k_BT}{\pi m}\right)^{1/2} \frac{\exp\left[-\frac{U(b)}{k_BT}\right]}{\int_{-b}^{b} \exp\left[-\frac{U(x)}{k_BT}\right] dx}$$
(2.47)

Στην τελευταία σχέση ο όρος $\left(\frac{2k_BT}{\pi m}\right)$ είναι το μέσο μέτρο ταχύτητας κίνησης κατά x υπό Θερμοκρασία T, $\left\langle \frac{|p|}{m} \right\rangle$, ο αριθμητής του κλάσματος $\exp\left[-\frac{U(b)}{k_BT}\right]$ είναι η πυκνότητα πιθανότητας στο φράγμα και ο παρονομαστής $\int_{-b}^{b} \exp\left[-\frac{U(x)}{k_BT}\right] dx$ η πιθανότητα κατάληψης της κατάστασης Α.

Το τελικό αποτέλεσμα από τη στοιχειώδη μονοδιάστατη θεωρία TST γράφεται:

ενέργειας ενεργοποίησης

Όπου $E^* = U(b) - U(0)$ είναι η ενέργεια ενε να υπερπηδηθεί).

; που πρέπει

2.6.3. Αρμονική Προσέγγιση

Όταν το ενεργειακό φράγμα είναι πολύ U(b) - U(0) μεγάλο σε σχέση με το $k_{\rm B}T$ πχ. σε χαμηλές θερμοκρασίες , η κύρια συνεισφορά στο ολοκλήρωμα των απεικονίσεων στον παρονομαστή της (2.48) προέρχεται από τη γειτονιά του x = 0.Κάτω από αυτές τις συνθήκες μπορούμε να επικαλεστούμε την «αρμονική προσέγγιση»: η δυναμική ενέργεια στη U(x) στη γειτονιά του x = 0 μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση :

$$U(x) = U(0) + \frac{1}{2}\kappa_w x^2$$
(2.49)

Η δονητική κίνηση δηλαδή στο φρέαρ ,στη γειτονιά του $x = 0_{-}$ θεωρείται αρμονική. Μέσω της εξίσωσης (2.49), η δυναμική ενέργεια μπορεί να εκτιμηθεί ικανοποιητικά από ένα ανάπτυγμα Taylor αποκομμένο στον όρο δεύτερης τάξης, όπου έχει τεθεί $\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \bigg|_{\alpha} = \kappa_w$.

Εισάγοντας την αρμονική προσέγγιση στον παρονομαστή :

$$\int_{-b}^{b} \exp\left[-\frac{U(x) - U(0)}{k_{B}T}\right] dx = \int_{-b}^{b} \exp\left[-\frac{\kappa_{w}x^{2}}{2k_{B}T}\right] dx = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{\kappa_{w}x^{2}}{2k_{B}T}\right] = \left(\frac{2\pi k_{B}T}{\kappa_{w}}\right)^{1/2}$$
(2.50)

Η σταθερά ρυθμού $k^{^{TST,HA}}$, σύμφωνα με την αρμονική προσέγγιση, γίνεται :

$$k^{TST,HA} = \left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\left(\frac{2\pi k_B T}{\kappa_w}\right)^{\frac{1}{2}}} \exp\left[-\frac{U(b) - U(0)}{k_B T}\right] = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\kappa_w}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{U(b) - U(0)}{k_B T}\right]$$
(2.50)

Ο προεκθετικός παράγοντας είναι η φυσική συχνότητα ταλάντωσης στο φρέαρ δυναμικού. Αν αντικατασταθεί με v_0 παίρνουμε τη σχέση :

$$k^{TST,HA} = v_0 \exp\left[-\frac{E^*}{k_B T}\right]$$
(2.51)

Η παραπάνω διατύπωση για τον υπολογισμό των σταθερών ρυθμού σπανίων μεταβάσεων από μια κατάσταση Α σε μια Β μπορεί να επεκταθεί σε συστήματα με περισσότερους βαθμούς ελευθερίας. Στην περίπτωση αυτή η δυναμική ενέργεια εξαρτάται από έναν αριθμό βαθμών ελευθερίας που συνθέτουν ένα διάνυσμα **Γ**. Η TST σε περισσότερους βαθμούς ελευθερίας χρησιμοποιήθηκε πρώτα από τον Vineyard στην αυτοδιάχυση σε κρυσταλλικά στερεά (13).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Η έρευνα της διάχυσης του Βενζολίου στο Σιλικαλίτη-1 μέχρι τώρα.

3.1.Πειραματικές Μετρήσεις

Από όλους τους ροφημένους αρωματικούς υδρογονάνθρακες που έχουν μελετηθεί στο σιλικαλίτη, το βενζόλιο έχει μελετηθεί πιο εκτεταμένα. Στο Διάγραμμα 3-1 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων της διαχυτότητας με διαφορετικές μακροσκοπικές τεχνικές.



Διάγραμμα 3-1.Διάγραμμα Arrhenius που δείχνει την εξάρτηση της διαχυτότητας (D_o) από τη θερμοκρασία για το βενζόλιο στο σιλικαλίτη και το HZSM-5 όπως μετρήθηκε από διάφορες τεχνικές. van den Begin(20), \Box ; Eic and Ruthven(ZLC)(21), \circ ; Zikanova et al.(22)(piezometric), Δ ; Shen and Rees {Shen 1991 #532} (23), +; Förste et al. (NMR tracer exchange), . To εύρος των ZLC/TZLC δεδομένων του Brandani et al. σημειώνεται με διακεκομμένη γραμμή (----).

3.2. Μοριακές Προσομοιώσεις της διάχυσης Βενζολίου στο Ζεόλιθο Σιλικαλίτη.

Οι κυριότερες μοριακές προσομοιώσεις που έχουν γίνει για το συγκεκριμένο θέμα, οι οποίες και χρησιμοποίησαν θεωρία μεταβατικής κατάστασης, είναι τέσσερις. Η πρώτη είναι το άρθρο (7) των Snurr, Bell και Theodorou .Η δεύτερη είναι το άρθρο (6) των Forester και Smith. Η τρίτη είναι το άρθρο των Nowak, Cheetham, Pickett και Ramdas (14). Η τέταρτη είναι η διπλωματική εργασία του Τ.Κολοκάθη (15).

Στην ερευνητική προσπάθεια που περιγράφεται στην αναφορά (7) η δομή του σιλικαλίτη θεωρήθηκε άκαμπτη, αποτελούμενη αποκλειστικά από άτομα πυριτίου (Si) και οξυγόνου (O) στις θέσεις που αντιστοιχούν σε ένα τέλειο κρύσταλλο, όπως αυτές προσδιορίζονται με περίθλαση ακτίνων Χ. Δεδομένου το πλέγμα του ζεολίθου αναπαραστάθηκε ως άκαμπτο, δεν συμπεριλήφθηκαν συνεισφορές λόγω αλληλεπίδρασης των ατόμων του ζεολίθου μεταξύ τους. Το βενζόλιο θωρήθηκε άκαμπτο επίπεδο μόριο. Η παραδοχή αυτή μειώσε του βαθμούς ελευθερίας που απαιτούνται για την έκφραση της δυναμικής ενέργειας του στους έξι, (\mathbf{r}_0 , Ψ),όπου \mathbf{r}_0 οι τρεις συνιστώσες του διανύσματος θέσης του κέντρου μάζας και Ψ οι γωνίες Euler που περιγράφουν τον προσανατολισμό του

μορίου στο χώρο. Θα ήταν επιθυμητό μα προσδιορισθεί η μέση τετραγωνική μετατόπιση του κέντρου μάζας του βενζολίου συναρτήσει του χρόνου και απ' αυτήν η διαχυτότητα (πρβλ. εξίσωση (2.29)) μέσω άμεσης ατομιστικής προσομοίωσης μοριακής δυναμικής (MD). Αυτό, όμως, απέδειξαν οι Snurr, Bell και Theodorou (7) ότι δεν είναι εφικτό, καθώς το βενζόλιο περνάει μεγάλο μέρος του χρόνου του παγιδευμένο μέσα σε θέσεις ρόφησης και ο χρόνος παραμονής μέσα σε μια τέτοια θέση υπερβαίνει το μέγιστο χρόνο που μπορεί να προσομοιωθεί με MD (σήμερα 1 μs σε μια συστάδα παράλληλων υπολογιστών). Έτσι επιστρατεύτηκε η θεωρία TST.

Αρχικά επιλέχτηκε ένα δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων του βενζολίου και του ζεολιθικού σκελετού :

$$U_{ij} = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} + \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{6}} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$
(3.1)

Όπου *ij* είναι τα άτομα του βενζολίου και του πλέγματος αντίστοιχα , A_{ij} , B_{ij} σταθερές Lennard-Jones (LJ) και q_i , q_j τα μερικά φορτία των ατόμων. Η ακτίνα αποκοπής (*cut-off*), δηλαδή η τιμή της απόστασης r_{ij} πέραν της οποίας η δυναμική ενέργεια είναι μηδέν και δεν εφαρμόζεται καμία δύναμη, θεωρήθηκε 13 Å. Η ολική δυναμική ενέργεια U θεωρήθηκε ως άθροισμα συνεισφορών U_{ij} από όλα τα ζεύγη κέντρων αλληλεπίδρασης (ατόμων στο σύστημα). Για μεγάλης εμβέλειας ηλεκτροστατικές αλληλεπίδράσεις χρησιμοποιήθηκε το άθροισμα Ewald (*Ewald Sum*). Οι τιμές των παραπάνω παραμέτρων δίνουν προβλέψεις που βρίσκονται σε συμφωνία με τις σταθερές Henry και τη θερμότητα ρόφησης.

Στη συνέχεια, βρεθήκαν τα ελάχιστα και τα σαγματικά σημεία στην υπερεπιφάνεια της ενέργειας $U(\mathbf{r}_0, \Psi)$, καθώς και τα μονοπάτια αντίδρασης (μονοπάτια που στον 6-διάστατο χώρο των απεικονίσεων συνδέουν ένα σαγματικό σημείο με δυο τοπικά ελάχιστα) (Σχήμα 3-1).



Σχήμα 3-1. Μονοπάτια διάχυσης του κέντρου μάζας του βενζολίου στο σιλικαλίτη. Από αριστερά προς τα δεξιά φαίνεται το ημιτονοειδές κανάλι, ενώ από πάνω προς τα κάτω το ευθύγραμμο. Με πράσινο χρώμα φαίνονται τα ελάχιστα, με κόκκινο τα μέγιστα της συνάρτησης δυναμικής ενέργειας (7).

Ο υπολογισμός των σταθερών ρυθμού έγινε με βάση τις εκφράσεις του Vineyard (13) για πολλούς βαθμούς ελευθερίας.

$$k_{i \to j}^{TST} = \frac{kT}{h} \frac{Q_{NVT}(S_{ij})}{Q_{NVT}(V_i)}$$
(3.2)

Η $Q_{_{NVT}}$ είναι η συνάρτηση μερισμού για το κανονικό στατιστικό σύνολο.

$$Q_{NVT} = \sum_{\Gamma} \exp \left[-H(\Gamma) / k_B T\right]$$
(3.3)

Όπου άθροισμα ως προς το Γ αναπαριστά την ολοκλήρωση ως προς όλες τις ορμές και θέσεις του συστήματος, ενώ Hείναι η Χαμιλτονιανή του συστήματος. Κατά αναλογία με την μονοδιάστατη TST :

$$k_{i \to j} = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi}} \frac{\int_{S_{ij}} \exp \left[-U / k_B T \right] d\mathbf{x}}{\int_{V_i} \exp \left[-U / k_B T \right] d\mathbf{x}}$$
(3.4)

Όπου **x** είναι το διάνυσμα των εσταθμισμένων ως προς μάζα ατομικών συντεταγμένων, ο αριθμητής ολοκληρώνεται στην διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ των απεικονίσεων *i* και *j*, ενώ ο παρονομαστής ολοκληρώνεται στην κατάσταση *i*. Η αρμονική προσέγγιση δίνει

$$k_{i \to j} = \frac{1}{2\pi} \frac{\prod_{m=1}^{N} V_m^{\ i}}{\prod_{m=1}^{N-1} V_m^{\ ij}} \exp\left[-\frac{U_{ij} - U_i}{k_B T}\right]$$
(3.5)

Όπου N ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας U_{ij} είναι η ενέργεια στο σαγματικό σημείο, U_i η ενέργεια στο ελάχιστο i, $v_m^{\ i}$ η συχνότητα δόνησης στο αρχικό σημείο της μετάβασης και $v_m^{\ ij}$ η συχνότητα δόνησης στο σαγματικό.

Οι περιοχές του χώρου των απεικονίσεων γύρω από τα τοπικά ελάχιστα της $U(\mathbf{r}_{0}, \mathbf{\Psi})$ που προσδιορίστηκαν ονομάστηκαν μικροκαταστάσεις. Μακροκαταστάσεις, από την άλλη μεριά, ονομάστηκαν συλλογές γειτονικών μικροκαταστάσεων που χωρίζονται από χαμηλά ενεργειακά φράγματα σε σχέση με το $k_{
m B}T$.Οι σταθερές ρυθμού που προσδιορίστηκαν με την παραπάνω διαδικασία αναφέρονται στις μεταβάσεις μεταξύ όλων των μικροκαταστάσεων. Οι σταθερές ρυθμού έχουν μεγάλες διαφορές μεταξύ τους ,καθώς άλλες μεταβάσεις (λόγω χαμηλών ενεργειακών φραγμάτων) γίνονται πολύ γρήγορα και άλλες πολύ γρήγορα. Αυτές που ενδιαφέρουν είναι οι πιο αργές, καθώς αυτές καθορίζουν το συνολικό ρυθμό της διάχυσης. Για να γίνει ο διαχωρισμός των κλιμάκων χρόνου κατασκευάστηκε ο πίνακας Κ όλων των ρυθμών μετάβασης των μικροκαταστάσεων. Δεδομένου ότι η ισχύει η μικροσκοπική αντιστρεπτότητα ο πίνακας αυτός έχει μια μηδενική ιδιοτιμή, της οποίας το ιδιοδιάνυσμα δίνει τη πιθανότητες κατάληψης της κατάστασης στην ισορροπία. Οι υπόλοιπες ιδιοτιμές λ_i είναι πραγματικές αρνητικές και δίνουν τους χρόνους παραμονής τους συστήματος $au_i = -\lambda_i^{-1}$. Από αυτές τις ιδιοτιμές υπάρχουν τρεις που ανταποκρίνονται σε πολύ αργούς χρόνους, με διαφορά τρεις τάξεις μεγέθους. Οι μικροκαταστάσεις ομαδοποιήθηκαν σε μακροκαταστάσεις με βάση τους παραπάνω χρόνους.

Η εξαδιάστατη κατάστρωση που ακολουθήθηκε στην εργασία των Snurr. Bell και Theodorou (7) είναι δύσχρηστη. Ο τεράστιος αριθμός μονοπατιών περιπλέκει τη μελέτη της διάχυσης, καθώς απαιτεί κανείς να ξεχωρίσει την ουσία από την λεπτομέρεια όσον αφορά το ρόλο που παίζει κάθε μετάβαση για την διαχυτική κίνηση. Για το λόγο αυτό, στη διπλωματική (15), όπου χρησιμοποιήθηκε ένα εύκαμπτο μοντέλο ζεόλιθου (σύστημα με πολλούς βαθμούς ελευθερίας) ο σκοπός ήταν συμπληρωματικός προς αυτόν της αναφοράς (7). Με βάση ένα εύκαμπτο ατομιστικό μοντέλο για το ζεόλιθο και το μοντέλο των Snurr et al. για το βενζόλιο, υπολογίστηκε με τη μέθοδο δειγματοληψίας ομπρέλας (umbrella sampling) η ελεύθερη ενέργεια του βενζολίου κατά μήκος των πόρων του σιλικαλίτη και ακολούθως οι σταθερές ρυθμού με βάση αυτήν την ελεύθερη ενέργεια. Προτιμήθηκε στην (15) η χρήση και απεικόνιση των μονοπατιών κατά μήκος των πόρων του ζεολίθου, εκεί
όπου το κέντρο μάζας του βενζολίου προτιμάει να βρίσκεται πιο συχνά. Έτσι από τα μονοπάτια της διάχυσης χρησιμοποιήθηκαν μόνον αυτά με τη μεγαλύτερη διέλευση.

Στην εργασία (6) παρουσιάζεται μια προσομοίωση με τη χρήση της μεθόδου του στατιστικού συνόλου «μπλε φεγγαριού» (bluemoon ensemble), ενός στατιστικού συνόλου κατάλληλου για τη διερεύνηση σπανίων συμβάντων. Σε σχέση με την (7) χρησιμοποιήθηκε το ίδιο δυναμικό για τις αλληλεπιδράσεις βενζολίου-σιλικαλίτη (3.1), αλλά οι συγγραφείς της (6) επικαλέστηκαν ένα εύκαμπτο μοντέλο για το πλέγμα του ζεόλιθου , με συνάρτηση δυναμικής ενέργειας

$$U_{z} = \sum_{i>j} \left(\frac{q_{i}q_{j}}{4\pi\varepsilon_{o}r_{ij}} + A_{ij}e^{-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}} \right) + \sum_{shells} \frac{k_{shell}r^{2}}{2} + \sum_{angles} \frac{k_{\theta}(\theta_{\alpha} - \theta_{o})^{2}}{2}$$
(3.6)

Το U_z της εξίσωσης είναι το δυναμικό για τις ενδο-ζεολιθικές αλληλεπιδράσεις του εύκαμπτου ζεόλιθου, τα θ_{α} , θ_o συμβολίζουν τη δεσμική γωνία που σχηματίζεται από μια τριάδα ζεολιθικών ατόμων που ενώνονται μεταξύ τους με δύο δεσμούς και την αντίστοιχη γωνία ισορροπίας, ενώ k_{shell} , k_{θ} είναι οι σταθερές ελατηρίου. [Χριστιάνα: τί είναι τα shells? ΔΝΘ]

Τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από την ερευνητική εργασία (6) εμπεριέχονται στα τέσσερα διαγράμματα και τους δύο πίνακες που ακολουθούν :



Σχήμα 3-2. Διαγράμματα ελεύθερης ενέργειας Helmholtz του βενζολίου, σε kJ/mol, στους 300K συναρτήσει της θέσης του κέντρου μάζας του για άκαμπτο (rigid, άνω) και β) εύκαμπτο (flexible, κάτω) μοντέλο του σιλικαλίτη, κατά μήκος του ευθύγραμμου καναλιού του ζεολίθου. Με διακεκομμένες γραμμές φαίνεται η η ενέργεια Helmhotz, ενώ με έντονη γραμμή φαίνεται η παράγωγός της, δηλ.η δύναμη που ασκείται από το bluemoon ensemble σε μονάδες KJ/mol/A.



Σχήμα 3-3. Διαγράμματα ελεύθερης ενέργειας Helmholtz του βενζολίου, σε kJ/mol, συναρτήσει της θέσης του κέντρου μάζας του στους 300Κ για άκαμπτο (rigid, άνω) και εύκαμπτο (flexible, κάτω) μοντέλο του σιλικαλιτη, κατά μήκος του ημιτονοειδούς καναλιού του ζεολίθου.

Πίνακας 3-1.Οι πιθανότητες να βρεθεί το βενζόλιο στις διάφορες καταστάσεις (θέσεις ρόφησης) που προσλαμβάνει στο σιλικαλίτη-1 σύμφωνα με την εργασία (6).

site	n _i	p_i (rigid)	p_i (flexible)
Ι	1	1.000	0.982
Y1	1	3.02×10^{-6}	8.29×10^{-3}
Y2	2	1.16×10^{-7}	4.89×10^{-4}
S1	1	5.8×10^{-10}	6.87×10^{-3}
S2	1	2.2×10^{-12}	1.67×10^{-3}
S3	1	1.7×10^{-10}	2.47×10^{-4}
S4	1	9.8×10^{-15}	2.65×10^{-3}

Πίνακας 3-2. Σταθερές ρυθμού μετάβασης του βενζολίου ροφημένου μέσα στο σιλικαλίτη-1 από την μια κατάσταση στην άλλη, σε s⁻¹, για το εύκαμπτο μοντέλο του ζεόλιθου σύμφωνα με την εργασία (6).

	k	
$I \rightarrow Y1 Y1 \rightarrow I I \rightarrow S1 S1 \rightarrow I$	$\begin{array}{c} 2.3067 \times 10^6 \\ 2.7333 \times 10^8 \\ 1.1068 \times 10^6 \\ 1.5834 \times 10^8 \end{array}$	

Από αυτά χρησιμοποιώντας την TST προβλέφθηκε στην εργασία (6) ο συντελεστής διαχυτότητας.

Το άρθρο (14) αναφέρει ότι βρίσκει δύο καταστάσεις ρόφησης στη διασταύρωση του σιλικαλίτη, όπου η καθεμία είναι παράλληλη στα δύο κανάλια, αντίστοιχα δηλ. ότι το επίπεδο του βενζολίου είναι παράλληλο προς τον άξονα του ευθύγραμμου καναλιού στη μία κατάσταση και προς τον άξονα του ημιτονοειδούς στην άλλη. Τα συμπεράσματα αυτά, λόγω του αυθαίρετου πεδίου δυνάμεων που χρησιμοποιήθηκε και των σχετικά περιορισμένων υπολογιστικών μέσων που ήταν διαθέσιμα όταν έγινε η εργασία (14), δεν θεωρούνται ιδιαίτερα αξιόπιστα. Πάντως η εργασία (14) ήταν πρωτοποριακή και στοιχεία της μεθοδολογίας της χρησιμοποιήθηκαν στην πολύ μεταγενέστερη (6). Η διαπίστωση της (14) για τις καταστάσεις του βενζολίου στη διασταύρωση έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο μεταγενέστερο άρθρο (6).

3.3. Το Πλέγμα της Προσομοίωσης.

Θεωρούμε ότι έχουμε προσδιορίσει τις καταστάσεις i και τα μονοπάτια αντίδρασης $i \rightarrow j$ για το αέριο μόριο που διαχέεται στο μοντέλο του ζεολίθου και υπολογίσει τις σταθερές ρυθμού $k_{i\rightarrow j}$ για όλες τις μεταβάσεις μεταξύ των καταστάσεων. Οι σταθερές ρυθμού για την μετάβαση $i \rightarrow j$ και την αντίστροφη $j \rightarrow i$ πρέπει να ικανοποιούν την συνθήκη μικροσκοπικής αντιστρεπτότητας(detailed balance) (2.14).

Οι πιθανότητες κατάληψης στην ισορροπία των καταστάσεων $P_i^{\rm eq}$ κανονικοποιούνται σε ένα αρχικό κουτί προσομοίωσης που περιέχει *n* καταστάσεις. Το κουτί περιέχει ένα μεγάλο αριθμό μοναδιαίων κελιών (μοναδιαίων κυψελίδων, unit cells). Αν το σύστημά μας είναι μέρος ενός άπειρου ζεολιθικού κρυστάλλου οι πιθανότητες $P_i^{\rm eq}$ μέσα σε ένα μοναδιαίο κελί θα διέπονται από τη χωρική συμμετρία του ζεόλιθου,

καθώς ομόλογες θέσεις σε διαφορετικά μοναδιαία κελιά θα έχουν την ίδια P_i^{eq} . Μερικές μεταβάσεις $i \rightarrow j$ θα συμβαίνουν μεταξύ των περιοδικών οριακών συνθηκών του κουτιού προσομοίωσης. Κάθε κατάσταση i αναπαρίσταται ως μια θέση \mathbf{r}_i στον τρισδιάστατο χώρο και είναι αντιπροσωπευτική της θέσης του κέντρου μάζας του μορίου όταν το σύστημα βρίσκεται στην συγκεκριμένη κατάσταση. Η θέση \mathbf{r}_i είναι μια μέση τιμή μέσα στα όρια της κατάστασης. Κατά προσέγγιση μπορούμε να πούμε ότι είναι η θέση του κέντρου μάζας στο ενεργειακό ελάχιστο της κατάστασης. Οι θέσεις $\mathbf{r}_i(i = 1, 2, ..., n)$ θα αναφέρονται και σαν θέσεις ρόφησης. Αυτές, μαζί με τις περιοδικές εικόνες τους και τις συνδέσεις που ορίζονται από τις μεταβάσεις $i \rightarrow j$, συνθέτουν ένα δίκτυο που δεν είναι παρά μια αδροποιημένη τρισδιάστατη απόδοση του δικτύου των καταστάσεων.

Για το ξένο στο Σιλικαλίτη-1, βρέθηκαν από τους June et al. (4) συνολικά 24 ελάχιστα σε κάθε μοναδιαίο κελί : 3 σε ημιτονοειδή κανάλια, 2 σε ευθύγραμμα κανάλια και ένα σε διασταύρωση (σημειωτέον ότι στο Σιλικαλίτη υπάρχουν 4 ευθύγραμμα κανάλια , 4 ημιτονοειδή και 4 διασταυρώσεις για κάθε μοναδιαίο κελί). Τα 3 ελάχιστα σε κάθε ημιτονοειδές κανάλι, βρέθηκε ότι χωρίζονται από χαμηλά ενεργειακά φράγματα, έτσι οι καταστάσεις αυτών των ελαχίστων θεωρήθηκε ότι αποτελούν μια κατάσταση ,αντιπροσωπευτική του ημιτονοειδούς καναλιού. Το ίδιο έγινε και για ευθύγραμμο κανάλι που αποτελούνταν από 2 ελάχιστα. Μετά από αυτή την παραδοχή κατέληξαν στο μοντέλο των 12 καταστάσεων ανά μοναδιαίο κελί σιλικαλίτη. Στο μοναδιαίο κελί υπάρχουν 4 ευθύγραμμα κανάλια – καταστάσεις (S), 4 ημιτονοειδή κανάλια –καταστάσεις (Z) και 4 διασταυρώσεις - καταστάσεις (Ι). Το πλέγμα(lattice) των καταστάσεων του σιλικαλιτη-1 καθώς και συνδέσεις μεταξύ τους για την διάχυση του ξένου φαίνονται στο Σχήμα 3-6.Στην ίδια αναφορά (4) βρέθηκαν 6 διαφορετικές συνδέσεις μεταξύ των καταστάσεων για το ξένο στο σιλικαλίτη-1,που φαίνονται στο Σχήμα 3-4. Βρέθηκαν μια μετάβαση $I \rightarrow S$, δύο $I \to Z$,δύο $Z \to S$ και επίσης μια $Z \to Z$ μετάβαση. Για κάθε μετάβαση υπάρχει και μια αντίστροφη. Οι σταθερές ρυθμού για όλες αυτές τις μεταβάσεις φαίνονται στον Πίνακα 3-3.



Σχήμα 3-4. Οι κόκκινες σφαίρες αναφέρονται στις καταστάσεις S, οι μπλε σφαίρες αναφέρονται στις καταστάσεις Z,ενώ οι θαλασσιές στις Ι. Οι λευκές γραμμές δείχνουν την σύνδεση μεταξύ των S-Z, οι κόκκινες την σύνδεση μεταξύ των I-Z καταστάσεων και οι πράσινες την σύνδεση S-I. Οι καταστάσεις που βρίσκονται στις έδρες του κουτιού λόγω περιοδικότητας μοιράζονται με τις γειτονικές κυψελίδες.

	k
$I \rightarrow S$	1.31 10 ¹¹
$S \rightarrow I$	4.44 10 ⁹
$I \rightarrow Z$ (1)	29.58·10 ⁹
$Z \rightarrow I$ (1)	7.24·10 ⁸
$I \rightarrow Z$ (2)	1.50·10 ¹⁰
$Z \rightarrow I$ (2)	3.67·10 ⁸
$Z \rightarrow S$ (1)	2.85·10 ⁸
$S \rightarrow Z$ (1)	3.97·10 ⁸
$Z \rightarrow S$ (2)	6.15·10 ⁸
$S \rightarrow Z$ (2)	8.57·10 ⁸
$Z \rightarrow Z$	9.74·10 ⁸

Πίνακας 3-3. Σταθερές ρυθμού(s⁻¹) των μεταβάσεων του ξένου στο σιλικαλίτη-1 στους 150K.

Αντίστοιχα για το Βενζόλιο στο Σιλικαλίτη-1 ,βρέθηκαν συνολικά 27 ελάχιστα και από τον Snurr et al. (7) και από τον Forester et al. (6) σε κάθε μοναδιαίο κελί .Και καταλήγουν σε ένα

μοντέλο καταστάσεων ανά μοναδιαίο κελί σιλικαλίτη ίδιο με αυτό του ξένου. Στο μοναδιαίο κελί υπάρχουν 4 ευθύγραμμα κανάλια –καταστάσεις (S),4 ημιτονοειδή κανάλια – καταστάσεις (Z) και 4 διασταυρώσεις –καταστάσεις (I). Διαφέρουν όμως οι συνδέσεις μεταξύ των καταστάσεων. Οι συνδέσεις μεταξύ τους φαίνονται για την διάχυση του βενζολίου φαίνονται στο Σχήμα 3-5.



Σχήμα 3-5. Οι κόκκινες σφαίρες αναφέρονται στις καταστάσεις S, οι μπλε σφαίρες αναφέρονται στις καταστάσεις Z,ενώ οι θαλασσιές στις I. Οι κόκκινες γραμμές δείχνουν την σύνδεση μεταξύ των I-Z καταστάσεων και η πράσινες την σύνδεση S-I. Το βενζόλιο δεν εκτελεί μεταβάσεις S-Z και Z-S. Οι καταστάσεις που βρίσκονται στις έδρες του κουτιού λόγω περιοδικότητας μοιράζονται με τις γειτονικές κυψελίδες.







Σχήμα 3-3.Όψεις του πλέγματος της προσομοίωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Μεθοδολογία

4.1.Γενικά

Μια μοριακής κλίμακας προσομοίωση αποτελείται από τρία βασικά στάδια: (1) την κατασκευή του μοντέλου (2) τον υπολογισμό των μοριακών τροχιών (3) την ανάλυση των τροχιών για την λήψη τιμών ιδιοτήτων. Το δεύτερο βήμα είναι αυτό που καθιστά την προσομοίωση κατάλληλη. Ο τρόπος με τον οποίο υπολογίζονται οι θέσεις των μορίων \mathbf{r}^{N} στο δεύτερο βήμα διακρίνει τις μεθόδους προσομοίωσης.

Στη μοριακή δυναμική (MD) οι θέσεις υπολογίζονται με τη αριθμητική επίλυση των διαφορικών εξισώσεων της κίνησης, ως εκ τούτου οι θέσεις συνδέονται με το χρόνο –οι θέσεις αποκαλύπτουν τη δυναμική των μορίων σαν μια κινούμενη εικόνα. Σε άλλες μεθόδους προσομοίωσης οι θέσεις των μορίων δεν σχετίζονται χρονικά. Για παράδειγμα στις MC προσομοιώσεις οι θέσεις προκύπτουν στοχαστικά ώστε η μοριακή απεικόνιση **r**^N να εξαρτάται μόνο από την προηγούμενη απεικόνιση. Η έκβαση κάθε τυχαίου γεγονότος εξαρτάται μόνο από την έκβαση του αμέσως προηγούμενου γεγονότος και η σειρά αποτελεί αλυσίδα Markov.

Οι μέθοδοι MC είναι μια μεγάλη κατηγορία αλγορίθμων για την επίλυση προβλημάτων μέσω χρήσης τυχαίων μεταβλητών. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος MC είναι ο αλγόριθμος Metropolis και χρησιμοποιείται κυρίως για τον υπολογισμό ιδιοτήτων φυσικών συστημάτων σε ισορροπία. Το 1960 αναπτύχθηκε ένας διαφορετικός αλγόριθμος MC που επέτρεπε την δυναμική εξέλιξη του συστήματος από κατάσταση σε κατάσταση. Η MC εισάγοντας έναν ψευδοχρόνο που συνδέει τον MC χρόνο με τον πραγματικό επέτρεψε τη μελέτη συστημάτων που βρίσκονται μακριά από την ισορροπία και τη μελέτη διαδικασιών που εξαρτώνται από το χρόνο. Αυτή η μέθοδος το 1990 ονομάστηκε Kinetic Monte Carlo (KMC) και χρησιμοποιείται για τη μελέτη φαινομένων προσρόφησης /εκρόφησης , επιφανειών αντιδράσεων, διάχυσης και ανάπτυξης κρυστάλλων κ.ά. (19)

4.2. Προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής (MD)

Σε αυτό το είδος της υπολογιστικής προσομοίωσης τα άτομα αλληλεπιδρούν για ένα χρονικό διάστημα και δίνουν μια όψη της κίνησης των ατόμων. Για να γίνει η προσομοίωση της χρονικής εξέλιξης ενός μικροσκοπικού μοντέλου λύνονται οι εξισώσεις της κίνησης. Θεωρώντας ότι το σύστημα υπακούει στην κλασσική μηχανική, η διαφορική έκφραση της κίνησης δίνεται από τις εξισώσεις :

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i \tag{4.1}$$

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U + \mathbf{g}_i \tag{4.2}$$

Όπου m_i , \mathbf{r}_i , και \mathbf{F}_i είναι η μάζα, το διάνυσμα θέσης, και η συνολική δύναμη που δρα στο σωματίδιο i αντίστοιχα, και $U(\mathbf{r}_1,...,\mathbf{r}_i,...,\mathbf{r}_N)$ είναι η συνάρτηση δυναμικής ενέργειας του συστήματος των N ατόμων. Ο όρος \mathbf{g}_i είναι μια περιοριστική δύναμη που υπάρχει λόγω των περιορισμών μεταξύ των συνιστωσών της θέσης. Σε συνδυασμό με τις σχέσεις δίνεται μια αρχική συνθήκη για την επίλυση των εξισώσεων. Αυτές είναι οι αρχικές θέσεις κα ταχύτητες όλων των σωματιδίων. Με γνωστές τις θέσεις και ταχύτητες στο χρόνο t επιδιώκεται η εύρεση των θέσεων και ταχυτήτων στο χρόνο $t + \delta t$. Η προσομοίωση προχωρεί κατά ένα πολύ μικρό βήμα δt κάθε φορά, ώστε η ολοκλήρωση των εξισώσεων να είναι ακριβής. Ένας πολύ γνωστός αλγόριθμος είναι ο Verlet, σύμφωνα με τον οποίο η βασική εξίσωση εύρεσης των καινούργιων θέσεων είναι

$$\mathbf{r}(t+\delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t-\delta t) + \delta t^2 \mathbf{a}(t) + O(\delta t^4)$$
(4.3)

Από τη MD μπορούν να προσδιοριστούν οι μακροσκοπικές θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος που βασίζονται στην εργοδική υπόθεση : η μέση τιμή του στατιστικού συνόλου είναι ίση με τη χρονική μέση τιμή.

Στη MD για έναν καθορισμένο αριθμό σωματιδίων και ένα καθορισμένο χρονικό βήμα , ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία:

Δίνονται αρχικές θέσεις στα σωματίδια για t=0 και επιλέγεται ένα σύντομο δt

Υπολογίζεται η δύναμη που ασκείται στο σωματίδιο και η επιτάχυνση

Από την επιτάχυνση υπολογίζεται η και νούργια θέση του σωματιδίου για το δt

$$t = t + \delta \mathbf{V}$$

Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για όσο χρονικό διάστημα έχει οριστεί από τον χρήστη.

Ένας τρόπος υπολογισμού των συντελεστών διάχυσης σε μικροπορώδη υλικά είναι η προσομοίωση MD. Αν το δυναμικό δίνει μια ακριβή περιγραφή των ατομικών δυνάμεων για το υλικό που μοντελοποιείται, τότε η δυναμική εξέλιξη θα είναι μια πολύ ακριβής αναπαράσταση του πραγματικού φυσικού συστήματος (19). Ο τελευταίος είναι και ο λόγος που έχει καταστήσει τη μέθοδο MD ιδιαίτερα διαδεδομένη. Παρόλα αυτά, ένας μεγάλος περιορισμός της μεθόδου είναι ότι απαιτεί μεγάλο υπολογιστικό χρόνο. Ο μεγαλύτερος χρόνος που μπορεί να κάνει κάποιος προσομοίωση με ατομιστική MD είναι της τάξης του 1μs (η ακριβής ολοκλήρωση απαιτεί μικρά χρονικά βήματα ~ 10⁻¹⁵ s για να παρακολουθήσει τις ατομικές δονήσεις). Όμως πολλές σημαντικές διεργασίες στη συμπεριφορά υλικών συστημάτων τεχνολογικής σημασίας είναι βραδείες, με χαρακτηριστικούς χρόνους που ξεπερνούν την κλίμακα του μs. Έτσι, στην προσομοίωση τέτοιων διεργασιών με MD ο χρόνος ποροσμοίωσης δεν επαρκεί για εξισορρόπηση και επίσης δεν υπάρχει χρόνος για την συλλογή στατιστικά σημαντικών πληροφοριών. Για παράδειγμα, η διάχυση του βενζολίου στο Σιλικαλίτη-1 υπό συνθήκες άπειρης αραίωσης είναι αργή, με πειραματική τιμή της διαχυτότητας $D=2 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ στους 300Κ. Για τον υπολογισμό της διαχυτότητας με προσομοίωση MD θα πρέπει να καταγραφεί η μεταφορική κίνηση του προσροφημένου μορίου για ένα χρόνο αρκετά μεγάλο ώστε η μέση μετατόπιση του μορίου να ξεπερνά το μοναδιαίο κελί κατά πολύ. Κατά μια συντηρητική εκτίμηση, θα αρκούσε για αποτύπωση της διαχυτικής κίνησης μια μετατόπιση $\langle r^2 \rangle^{1/2} = 25 \text{ nm}$. Μέσω της εξίσωσης Einstein υπολογίζεται ότι, προκειμένου να παρατηρηθεί μια τέτοια μετατόπιση, μια προσομοίωση MD θα έπρεπε να είχε διάρκεια $\langle r^2 \rangle / 6D = (25 \cdot 10^{-9} \text{m})^2 / 6 \cdot 2 \cdot 10^{-14} \text{m}^2/\text{s} = 5.2 \cdot 10^{-3} \text{ s} ή 5.2 ms, που ξεπερνά κατά πολύ το 1μs. Για το λόγο αυτό στην συγκεκριμένη διπλωματική επιλέγεται ένας εναλλακτικός τρόπος προσομοίωσης της διάχυσης στο Σιλικαλίτη-1, η Κινητική προσομοίωση Monte Carlo(KMC).$

4.3.Αλγόριθμος Kinetic Monte Carlo (KMC)

Για να ληφθεί η διαχυτότητα από τις σταθερές ρυθμού, η εξίσωση Master λύνεται αριθμητικά με μια στοχαστική προσομοίωση. Ο αλγόριθμος KMC επιτρέπει στα ροφημένα μόρια να μετακινούνται ανάμεσα σε παρακείμενες θέσεις (καταστάσεις) με συχνότητες προσδιοριζόμενες από τις σταθερές ρυθμού $k_{i \rightarrow j}^{TST}$ ή $k_{i \rightarrow j}$. Όλες οι επιτρεπόμενες μεταβάσεις ανάμεσα στις καταστάσεις ορίζονται από τη σύνδεση των καταστάσεων, όπως προσδιορίστηκε από τους υπολογισμούς TST.

Η στοχαστική διαδικασία της διάχυσης θεωρείται ότι διέπεται από στατιστική Poisson. Η στατιστική Poisson υπαγορεύει ότι η πιθανότητα να συμβεί μια μετάβαση από μια κατάσταση i σε μια κατάσταση j ανάμεσα στο χρονικό διάστημα t και t + dt δίνεται από την σχέση

$$F_{ij}(t) = \rho_{ij} \exp(-\rho_{ij}t) dt$$
(4.4)

Όπου ρ_{ij} είναι η παράμετρος ρυθμού μετάβασης. Η παράμετρος του ρυθμού θεωρείται ίση με την πρώτης τάξης σταθερά ρυθμού $k_{i\rightarrow j}$ για μια μετάβαση ανάμεσα στις καταστάσεις i και j πολλαπλασιασμένη με τον αριθμό των μορίων σε όλες τις i καταστάσεις. Ο πολλαπλασιασμός αυτός δίνει μια παράμετρο ρυθμού προσαρμοσμένη στο μέγεθος του συστήματος. Η μέση τιμή του χρόνου $\langle t_{ij} \rangle$ για μια μετάβαση $i \rightarrow j$ είναι η μέση τιμή του χρονικού διαστήματος ανάμεσα στα συμβάντα, που δίνεται από την κατανομή (4.4).

$$\left\langle t_{ij}\right\rangle = \int_{0}^{\infty} tF_{ij}(t)dt = \frac{1}{\rho_{ij}}$$
(4.5)

Η παραδοχή της στατιστικής Poisson συνεπάγεται ότι οι μεταβάσεις από τη μια κατάσταση στην άλλη είναι ασυσχέτιστες μεταξύ τους και τυχαίες.

Δύο ιδιότητες των τυχαίων μεταβλητών που ακολουθούν εκθετική κατανομή αποδεικνύονται ιδιαίτερα χρήσιμες στους υπολογισμούς. Η πρώτη ιδιότητα είναι η συνολική παράμετρος ρυθμού μετάβασης για μια σειρά στοιχειωδών μεταβάσεων. Για *n* πιθανούς ανεξάρτητους τύπους μεταβάσεων, η στοιχειωδών κινήσεων, με κάθε μετάβαση να συμβαίνει σε ένα χρονικό διάστημα, *t_i*,το χρονικό διάστημα στο οποίο θα γίνει η πρώτη μετάβαση θα είναι

$$t_{\min} = \min(t_1, t_2, ..., t_n)$$
 (4.6)

Η μέση συχνότητα τέτοιων μεταβάσεων περιγράφεται από τη συνολική παράμετρο ρυθμού μετάβασης:

$$\rho = \sum_{i=1}^{n} \rho_i \tag{4.7}$$

Η σχέση δείχνει ότι η συνολική παράμετρος ρυθμού είναι το άθροισμα των επιμέρους παραμέτρων ρυθμού. Η δεύτερη ιδιότητα είναι ότι η πιθανότητα P_i μιας μετάβασης i να συμβεί πρώτη δίνεται από

$$P_i = \rho_i / \sum_{j=1}^n \rho_j \tag{4.8}$$

Τέλος μπορεί να δειχθεί ότι ο χαρακτήρας Poisson της διαδικασίας υπαγορεύει ότι η εξέλιξη του συστήματος είναι Μαρκοβιανής φύσης (Κεφάλαιο 2.3.).

Η περιγραφή της παραπάνω διαδικασίας Poisson οδηγεί στον εξής απλό αλγόριθμο για την παραγωγή μια σειράς μεταβάσεων που προσομοιώνει τη διάχυση σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

Γεννήτρια τυχαίων αριθμών δίνει έναν τυχαίο αριθμό, ξ_1 , ανάμεσα στο 0 και 1, από την ομοιόμορφη κατανομή. Για κάθε μετάβαση η συνολική παράμετρος ρυθμού μετάβασης ρ του συστήματος στην τρέχουσα απεικόνιση υπολογίζεται από την (4.7) και το χρονικό διάστημα τ για την πρώτη μετάβαση βρίσκεται δειγματοληπτώντας μια εκθετική κατανομή με παράμετρο ρ (προβλ. Εξίσωση (4.4)). Η τελευταία δειγματοληψία αξιοποιεί το γεγονός ότι η σωρευτική κατανομή πιθανότητας (cumulative distribution function) του χρόνου τ μέχρι το επόμενο συμβάν είναι $e^{-\rho\tau}$.

$$\tau = -\frac{\ln(1-\xi_1)}{\rho} \tag{4.9}$$

Μια χρονική προσαύξηση τ προστίθεται στον συνολικό χρόνο προσομοίωσης. Στη συνέχεια, επιλέγεται ένας συγκεκριμένος τύπος μετάβασης συγκρίνοντας ένα δεύτερο τυχαίο αριθμό, ξ_2 ,με την αθροιστική πιθανότητα, P_a ,για κάθε μια από τις μεταβάσεις

$$P_{q} = \sum_{i=1}^{N_{e}} P_{i}$$
(4.10)

όπου N_e είναι ο συνολικός αριθμός των δυνατών μεταβάσεων. Το πρώτο *i* για το οποίο το άθροισμα που ορίζει η P_q είναι μεγαλύτερο από τον τυχαίο αριθμό ξ_2 καθορίζει πια μετάβαση από τις N_e θα συμβεί. Καθώς όλα τα μόρια σε μια κατάσταση είναι ισοδύναμα σε άπειρη αραίωση, ένα μόριο επιλέγεται τυχαία από την λίστα των μορίων της κατάστασης *i* και μετακινείται στο νέο προορισμό.

Πρέπει να σημειωθεί ότι δεν είναι απαραίτητο να ακολουθηθεί η παραπάνω σειρά υπολογισμών στον αλγόριθμο ,δηλαδή θα μπορούσε πρώτα να επιλεγεί η μετάβαση που θα λάβει χώρα, να γίνει η μετάβαση του μορίου στην νέα κατάσταση ,να υπολογιστεί η χρονική προσαύξηση και να ενημερωθεί το ρολόι της προσομοίωσης.

Οι μέσες μετατοπίσεις αθροίζονται καθώς το σύστημα εξελίσσεται στο χρόνο δειγματολειπτώντας νέες καταστάσεις. Οι συντελεστές της διάχυσης που είναι στοιχεία της διαγωνίου του τανυστή αυτοδιαχυτότητας, βρέθηκαν από την εξίσωση του Einstein (2.30). Η συνολική αυτοδιαχυτότητα σε χαμηλές συγκεντρώσεις δίνεται από σχέση (2.26).

4.4.Αριθμητική Επίλυση της Εξίσωσης Master με τη Μέθοδο Euler.

Ένας άλλος τρόπος υπολογισμού της διαχυτότητας είναι με την επίλυση της πρώτης τάξης διαφορικής εξίσωσης Master με τη μέθοδο του Euler.Το σύστημα διαφορικών που πρέπει να επιλυθεί δίνεται από την σχέση (2.12) θεωρώντας την αρχική συνθήκη για τον πίνακα των πιθανοτήτων κατάληψης κάθε κατάστασης:

$$\mathbf{P}(t_0 = 0) = 00...010...00^{T}$$
(4.12)

Πρέπει να βρεθούν οι τιμές που παίρνουν οι πιθανότητες κατάληψης των καταστάσεων σε ένα προκαθορισμένο χρονικό διάστημα σε κάποιες προκαθορισμένες χρονικές στιγμές μέσα σε αυτό το διάστημα. Το χρονικό διάστημα πρέπει να όσο το δυνατόν πιο μεγάλο και το βήμα όσο το δυνατό πιο μικρό προκειμένου να βρεθούν οι τιμές του πίνακα σε όσο το δυνατόν περισσότερες χρονικές στιγμές. Οι τιμές βρίσκονται με την παρακάτω επαναληπτική διαδικασία

$$\mathbf{P}(t_1) = \mathbf{P}(t_0 = 0) + \Delta t f(t_0, \mathbf{P}(t_0))$$

...

$$\mathbf{P}(t_k) = \mathbf{P}(t_{k-1}) + \Delta t \, f(t_{k-1}, \mathbf{P}(t_{k-1}))$$
(4.13)

Το μειονέκτημα της μεθόδου Euler είναι η άγνωστη τιμή του βήματος Δ*t*. Η επιλογή του βήματος γίνεται αυθαίρετα αλλά πρέπει να τέτοιο ώστε να η τιμή της συνάρτησης που δίνει η μέθοδος να έχει όσο το δυνατόν μικρότερη διαφορά από την ακριβή τιμή. Ένα όσο το δυνατόν μικρότερο βήμα δίνει τιμές που προσεγγίζουν καλύτερα στις πραγματικές ενώ για μεγάλες τιμές Δ*t* η μέθοδος μπορεί να δώσει μέχρι και αρνητικές τιμές πιθανότητας . Στο πρόγραμμα μας το σωστό Δ*t* επιλέγεται δοκιμάζοντας διάφορα Δ*t* σε μια περιοχή τιμών. Αν τα Δ*t* σε αυτό το σύνολο τιμών δεν επηρεάζουν το αποτέλεσμα, τότε το μεγαλύτερο από τα Δ*t* που δοκιμάστηκαν είναι αυτό που επιλέγεται για την επίλυση. Επίσης σε κάθε χρονική στιγμή πρέπει να ικανοποιείται ότι το άθροισμα όλων των πιθανοτήτων κατάληψης πρέπει να είναι μονάδα.

Από τις πιθανότητες που υπολογίζονται εκτιμάται η κατανομή πυκνότητας πιθανότητας. Στις κατανομές πυκνότητας πιθανότητας για κάθε κατεύθυνση σε συγκεκριμένο χρόνο *t* γίνεται προσαρμογή στις κανονικοποιημένες σχέσεις :

$\rho_x(x) = \frac{1}{4\pi D_x t} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_x t}\right)$	(4.14)
$\rho_{y}(y) = \frac{1}{4\pi D_{y}t} \exp\left(-\frac{y^{2}}{4D_{y}t}\right)$	(4.15)
$\rho_z(z) = \frac{1}{4\pi D_z t} \exp\left(-\frac{z^2}{4D_z t}\right)$	(4.16)

Συγκεκριμένα για χρόνο t=6·10⁻⁵ s έχει βρεθεί υπολογιστικά η κατανομή πυκνότητας πιθανότητας σε επίπεδο μοναδιαίων κελιών, στην οποία γίνεται fitting με τις κανονικές κατανομές των εξισώσεων (4.14-4.16). Προσεγγίζεται έτσι μια τιμή του συντελεστή διάχυσης για κάθε συνιστώσα.

Από την υπορουτίνα CPU_time της Fortran υπολογίστηκε ότι χρειάστηκαν 24h για να τρέξει το πρόγραμμα που δίνει τις κατανομές πυκνότητας πιθανότητας. Ενώ ο υπολογισμός της διαχυτότητας έπρεπε να γίνει ξεχωριστά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Υλοποίηση

5.1.Γενικά

Τα υπολογιστικά πειράματα έλαβαν χώρα στη συστάδα επεξεργαστών του εργαστηρίου της Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών. Συγκεκριμένα τα προγράμματα έτρεξαν σε οκταπύρηνα μηχανήματα, αλλά χρησιμοποιήθηκε μόνο ένας πυρήνα και οι υπολογισμοί έγιναν με σειριακό τρόπο (δεν έγινε παραλληλοποίηση). Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων πραγματοποιήθηκε με τα προγράμματα Microsoft Excel2007 και Matlab R2007b.Oι απεικονίσεις (visualizations) πραγματοποιήθηκαν με το πρόγραμμα VMD Version 1.8.7. Η υλοποίηση της μεθόδου KMC καθώς και η αριθμητική επίλυση της εξίσωσης Master πραγματοποιήθηκε σε γλώσσα Fortran.

Αρχικά κατασκευάστηκε ένα κύριο πρόγραμμα main_program που υλοποιεί τον αλγόριθμο του Κεφαλαίου 4.3 για το σύστημα ξένου–σιλικαλίτη-1 και στη συνέχεια προσαρμόστηκε για τις μεταβάσεις του συστήματος βενζολίου-σιλικαλίτη-1. Προκειμένου να βελτιωθεί η στατιστική των αποτελεσμάτων κρίθηκε αναγκαίο να αναπτυχθεί η υπορουτίνα tim_cor όπου υπολογίζει μέση μετατόπιση των μορίων όχι μόνο ως προς τα μόρια αλλά και ως προς διαφορετικούς χρόνους αφετηρίας. Τέλος κατασκευάστηκε η υπορουτίνα prob_dist που υπολογίζει την χωρική κατανομή πιθανότητας ως τις τρεις κατευθύνσεις ξεχωριστά, σε διάφορους χρόνους.

5.2.Περιγραφή του Προγράμματος

MAIN_PROGRAM

Το πρώτο βασικό βήμα για την κατασκευή του προγράμματος είναι η δημιουργία του πλέγματος, το οποίο συντίθεται από τη επανάληψη της μοναδιαίας κυψελίδας. Σε μια προσομοίωση Monte Carlo υπάρχουν περιορισμοί, όσον αφορά το μέγεθος του συστήματος που μπορεί να προσομοιωθεί, λόγω απαιτήσεων μνήμης και απαιτήσεων σε υπολογιστικό χρόνο. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται περιοδικές οριακές συνθήκες.

Οι περιοδικές οριακές συνθήκες δίνουν τη δυνατότητα προσομοίωσης ενός φυσικού υλικού με τη χρήση ενός πεπερασμένου συστήματος σωματιδίων που πλαισιώνονται από ένα εικονικό δοχείο, το ονομαζόμενο «κουτί προσομοίωσης» (simulation box). Το εικονικό δοχείο είναι ένα είδος πολυεδρικού κουτιού. Το κουτί της προσομοίωσης αποτελεί μια στοιχειώδη κυψελίδα (unit cell), η οποία περιβάλλεται από εικόνες του εαυτού της ,των αριθμό των οποίων καθορίζουμε εμείς. Με επανάληψη της στοιχειώδους κυψελίδας δημιουργείται ένα άπειρης έκτασης υλικό. Οποτεδήποτε εξέλθει ένα σωματίδιο από το κουτί της προσομοίωσης, εισέρχεται ένα όμοιο σωματίδιο μέσω της απέναντι έδρας. Έτσι κάθε σωματίδιο «αισθάνεται» σαν να βρίσκεται μέσα σε ένα άπειρο σύστημα.

Επειδή η αναπαράσταση του πλέγματος ως έχει θα είχε πολύ μεγάλες απαιτήσεις σε μνήμη, στο πρόγραμμα χρησιμοποιήθηκε ένα τροποποιημένο πλέγμα. Αντί για τις συντεταγμένες *x*, *y*, *z* (μετρούμενες σε Å) χρησιμοποιήθηκε ένα ακέραιο σύστημα συντεταγμένων *m*, *l*, *n* που προκύπτει από τον μετασχηματισμό: n=4x/20.07, m=4y/19.92 και l=4z/13.42. Ενδεικτικά θα αναφέρουμε ότι ένας ακέραιος αριθμός δεσμεύει χώρο στη μνήμη ίσο με περίπου 16 bits, ενώ ένας πραγματικός αριθμός 32 bits. Με ένα πρόχειρο υπολογισμό ένα πλέγμα 1000 θέσεων που αναπαρίσταται από πραγματικές συντεταγμένες απαιτεί μνήμη ($32 \times 32 \times 32 \times 1000$) περίπου 4 gigabyte, ενώ ένα πλέγμα με συνιστώσες ακέραιους αριθμούς($16 \times 16 \times 1000$) 0.512 gigabytes, μόλις το 1/8.

Σε τρεις πίνακες καταγράφονται οι τρεις συνιστώσες της θέσης για κάθε τυχαίο περιπατητή. Στο χρόνο μηδέν δίνονται οι αρχικές θέσεις των περιπατητών («μορίωνφαντασμάτων», καθώς αλληλεπιδρούν με το ζεόλιθο, αλλά όχι μεταξύ τους). Ξεκινώντας από μια αρχική απεικόνιση, ο αλγόριθμος χρειάζεται να εκτελέσει έναν απαιτούμενο αριθμό βημάτων, ώστε η κατανομή του δείγματος απεικονίσεων να προσεγγίσει την κατανομή μόνιμης κατάστασης (συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας του στατιστικού συνόλου ισορροπίας). Οι περιπατητές μπορούν να τοποθετηθούν στο ίδιο σημείο (καθώς δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους) ή να διασπαρούν στο πλέγμα σύμφωνα με τις πιθανότητες ισορροπίας. Οι δύο αυτές αρχικές απεικονίσεις δεν επηρεάζουν το αποτέλεσμα, η διαφορά τους συνίσταται στο ότι ο δεύτερος τρόπος οδηγεί το σύστημα ταχύτερα σε εξισορρόπηση. Με τον όρο εξισορρόπηση αναφερόμαστε στην αρχική περίοδο της προσομοίωσης όπου η κατανομή του δείγματος των απεικονίσεων δεν έχει φθάσει ακόμη στην κατανομή μόνιμης κατάστασης. Η περίοδος εξισορρόπησηε δεν λαμβάνεται υπ' όψη στη λήψη μέσων τιμών ιδιοτήτων ισορροπίας. Η διάρκεια της περιόδου εξισορρόπησης καθορίζεται με την παρακολούθηση της συμπεριφοράς ορισμένων ιδιοτήτων του συστήματος και επεκτείνεται μέχρις ότου αυτές οι ιδιότητες δεν δείχνουν καμία συστηματική μεταβολή με το χρόνο προσομοίωσης, αλλά απλώς διακυμαίνονται τυχαία γύρω από σταθερές μέσες τιμές.

Στη συνέχεια κατασκευάζεται ο πίνακας NE(*m*,*l*,*n*) στον οποίο αποθηκεύονται σε κάθε επανάληψη όλες οι θέσεις του πλέγματος και το πλήθος των μορίων σε κάθε θέση. Για τη δεδομένη χρονική στιγμή υπολογίζονται οι παράμετροι ρυθμού $R_{ij}(m,l,n) \equiv \rho_{ij}$ (πρβλ. Εξίσωση (4.4)) που είναι το γινόμενο των σταθερών ρυθμού για κάθε δυνατή μετάβαση επί τον NE. Η $R_{ij}(m,l,n)$ στην ουσία προσαρμόζει τη σταθερά ρυθμού στο μέγεθος του συστήματος.

Για την ίδια χρονική στιγμή υπολογίζεται η συνολική παράμετρος ρυθμού R_{total} και η επιμέρους πιθανότητες κάθε μετάβασης $P_{ij} = R_{ij}(m,l,n)/R_{\text{total}}$.

Κατασκευάζεται ένας νέος πίνακας Α με επτά στήλες και γραμμές όσες είναι οι δυνατές μεταβάσεις στη δεδομένη χρονική στιγμή. Οι τρείς πρώτες στήλες αποτελούν τις συνιστώσες τις θέσης του μορίου πριν τη μετάβαση και οι τρεις επόμενες στήλες τις συνιστώσες της θέσης του που θα έχει το μόριο αν εκτελέσει τη συγκεκριμένη μετάβαση. Στην εβδόμη στήλη υπολογίζεται η αθροιστική πιθανότητα *P*_q σύμφωνα με τη σχέση (4.10) (Σχήμα 5-1).



Καλείται ένα τυχαίος αριθμός $r_1 \in (0,1]$ από μια γεννήτρια τυχαίων αριθμών και το $r_1^* P_{tot}$ συγκρίνεται με όλα τα στοιχεία της έβδομης στήλης του πίνακα Α (Σχήμα 5-1). Το πρώτο στοιχείο του πίνακα για το οποίο θα ισχύει $P_q > r_1 \cdot P_{tot}$ καθορίζει τη μετάβαση που θα επιλεγεί. Από τον πίνακα Α είναι γνωστή η θέση που θα πάρει το μόριο μετά τη μετάβαση. Στην ίδια αρχική θέση μπορεί να βρίσκονται περισσότερα από ένα μόρια. Πρέπει να επιλεγεί ένα μόριο το οποίο θα εκτελέσει τη μετάβαση. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε κάθε βήμα ένα μόριο εκτελεί μια μετάβαση. Έτσι επιλέγεται ένα μόριο με μια πιθανότητα 1/συνολικό αριθμό μορίων στη θέση. Το μόριο αυτό θα πάρει τις τελικές συντεταγμένες μετά τη μετάβαση από τον πίνακα Α.

Καλείται ένας δεύτερος τυχαίος αριθμός $r_2 \in (0,1]$, υπολογίζεται το χρονικό διάστημα της μετάβασης Δt =-ln(1- r_2)/ R_{tot} και προστίθεται στον ρολόι του συστήματος. Το πρόγραμμα επιστρέφει στην αρχή ,ενημερώνεται ο πίνακας ΝΕ και επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία για ένα μεγάλο αριθμό επαναλήψεων μέχρι να ισορροπήσει το σύστημα. Τα σύστημα βρίσκεται στη μόνιμη κατάσταση όταν οι πιθανότητες σε κάθε κατάσταση γίνουν ίσες με τις πιθανότητες ισορροπίας.

Σε κάθε βήμα πρέπει να γίνεται μετασχηματισμός των συνιστωσών της θέσης του μορίου σε x, y, z, ώστε να ανταποκρίνονται στο φυσικό σύστημα. Επίσης, λόγω της περιοδικότητας του συστήματος οι τροχιές των μορίων δεν είναι συνεχείς, όπως θα ήταν μέσα στο υλικό. Για το λόγο αυτό πρέπει να σημειώνεται κάθε φορά που το μόριο κάνει μετάβαση στα όρια του πλέγματος ,από τη μία έδρα στην άλλη ώστε στο τέλος να μπορούμε να έχουμε μια συνεχή τροχιά. Αυτή η διαδικασία είναι απαραίτητη για τον υπολογισμό δυναμικών ιδιοτήτων, συντελεστών μεταφοράς όπως η διαχυτότητα, ενώ αντίθετα η περιοδικότητα του συστήματος δεν επηρεάζει ιδιότητες ισορροπίας όπως η κατανομή πυκνότητας των σωματιδίων.

Τέλος υπολογίζεται η μέση μετατόπιση από την αρχική απεικόνιση για κάθε βήμα σύμφωνα με τη σχέση (2.30). Αθροίζονται οι μέσες μετατοπίσεις όλων των μορίων σε κάθε βήμα και διαιρούνται με το πλήθος τον μορίων. Έτσι προκύπτει η μέση τιμή της μετατόπισης ως προς τα σωματίδια.

TIM_COR

Προκειμένου να βελτιωθεί η στατιστική, ο υπολογισμός της μέσης μετατόπισης ως μέσης τιμής στατιστικού συνόλου μορίων αντικαταστάθηκε από την υπορουτίνα tim_cor. όπου η μέση μετατόπιση σε κάθε κατεύθυνση υπολογίζεται όχι μόνο σαν μέση τιμή των μετατοπίσεων του συνόλου των μορίων άλλα και ως μέση τιμή μιας σειράς αρχικών χρόνων (time origins) *t_i*.Ο αλγόριθμος που χρησιμοποιήθηκε, δηλαδή, συσχετίζει τιμές της διαδικασίας ως προς διαφορετικές αρχές του χρόνου κάθε φορά. Ο τρόπος συσχέτισης των δεδομένων που στην προκειμένη περίπτωση είναι η θέση του μορίου ,στην πρώτη και τη δεύτερη περίπτωση παριστάνεται στο παρακάτω Σχήμα 5-2.



(α)

(β)

-2.5το παραπάνω σχήμα φαίνεται η τροχιά -2.5

Για δεδομένα εξόδου $\mathbf{r}(t)$ δοσμένα σε τακτά χρονικά διαστήματα η μέση τιμή ως προς το χρόνο και τα σωματίδια θα δίνεται από τη σχέση

$$\left\langle r_{a}(t) - r_{a}(0)^{2} \right\rangle = \frac{1}{N_{mol}N_{origins}} \sum_{i=1}^{N_{origins}} \sum_{j=1}^{N_{mol}} r_{a,j}(t_{i}+t) - r_{a,j}(t)^{2}$$
 (5.1)

όπου N_{mol} είναι ο αριθμός των μορίων-τυχαίων περιπατητών , $N_{origins}$ ο αριθμός των αρχικών χρόνων t_i και το a αναφέρεται σε κάθε μια από τις τρεις συνιστώσες x, y και z. Σε κάθε χρόνο t της προσομοίωσης αντιστοιχίζεται μια μέση τιμή για τα $N_{origins}$, έτσι η τιμή $t_i + t$ δεν πρέπει να υπερβαίνει τον χρόνο προσομοίωσης για των οποίο έχουμε δεδομένα εξόδου $\mathbf{r}(t)$.

Όσο περισσότερους αρχικούς χρόνους θεωρήσουμε, τόσο μεγαλύτερη είναι η στατιστική ακρίβεια καθώς ο αριθμός των όρων της μέσης τιμής είναι μεγαλύτερος. Στο πρόγραμμά μας θεωρήσαμε κάθε χρονική στιγμή της φάσης παραγωγής (μετά τη φάση εξισορρόπηση) σαν αρχικό χρόνο. Στο Σχήμα 5-3 φαίνεται ο τρόπος συσχέτισης των δεδομένων εξόδου Α για 10 χρονικές στιγμές.



Σχήμα 5-3.Χρονική συσχέτιση για 10 βήματα , t = 10.Τα δεδομένα Α συσχετίζονται σε διαφορες χρονικές στιγμές για να δώσουν την μέση τιμή ACF.Τα δεδομένα που διαβάζονται τελευταία είναι σκιασμένα (17).

Στα αποτελέσματα που έδωσε η υπορουτίνα σε σχέση με αυτά του αρχικού προγράμματος φαίνεται ότι έχει εξαλειφτεί ο θόρυβος.



Σχήμα 5-4.(α)Μέση μετατόπιση χωρίς χρονική συσχέτιση(β)Μέση Μετατόπιση με χρονική συσχέτιση, σε χρόνο t>1, $6\cdot 10^{-7}$ s η στατιστική γίνεται φτωχότερη.

Βέβαια σε μεγάλους χρόνους η στατιστική είναι φτωχότερη γιατί όπως φαίνεται και στο σχήμα 5-4 για αρχικό χρόνο *t*4 γίνεται συσχέτιση μόνο με το *t*5 ,άρα υπάρχουν λιγότεροι όροι στο άθροισμα της σχέσης (5.1).

PROB_DIST

Η υπορουτίνα δίνει την χωρική κατανομή την πιθανότητας σε διάφορες χρονικές στιγμές. Έστω το παρακάτω κουτί προσομοίωσης που αποτελείται από έναν αριθμό μοναδιαίων κελιών (στο σχήμα 5-5 φαίνονται 3×3 κελιά στο *xy* επίπεδο) διαστάσεων *Lx*, *Ly* και *Lz* το καθένα.



Σχήμα 5-5. Ολοκλήρωση της συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας στον x.

Για να υπολογίσουμε την κατανομή πυκνότητας πιθανότητας $\rho_x(x,t)$ στον άξονα x σε μια χρονική στιγμή από τη σχέση :

$$\rho_x(x) = \int \rho(x, y, z) dy dz$$
(5.2)

Έχουμε

$$\rho_x(x) = \frac{\sum d\rho(x, y, z)}{dx dy dz} dy dz = \frac{\sum d\rho(x, y, z)}{dx}$$
(5.3)

Μπορούμε να θεωρήσουμε Lx = dx = 20.078 Å να υπολογίσουμε την συνολική πυκνότητα πιθανότητας στο μήκος Lx και την αντιστοιχούμε στο x του κέντρου του κελιού (του μέσου του Lx). Έτσι παίρνουμε μια τιμή πυκνότητας πιθανότητας για αυτό το x. Στη συνέχεια γίνεται ο ίδιος υπολογισμός για το επόμενο διάστημα Lx. Πρακτικά στο πρόγραμμα $d\rho(x, y, z)$ αντιστοιχεί στο πλήθος NE των περιπατητών που βρέθηκαν μέχρι τη χρονική στιγμή για την οποία γίνεται στο διάστημα Lx διαιρεμένο με τον όγκο αυτής της «φέτας» του κουτιού προσομοίωσης. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τις κατανομές στον y και z άξονα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Αποτελέσματα

6.1.Γενικά

Οι προσομοιώσεις ΚΜC έδωσαν τα διαγράμματα της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης ως προς το χρόνο ενώ η υπορουτίνα prob_distr τις κατανομές πυκνότητας πιθανότητας ως προς τις συνιστώσες της θέσης. Οι προσομοιώσεις έτρεξαν για 10000 κινήσεις και το πλήθος των περιπατητών ήταν 4000 μόρια. Κάθε προσομοίωση διήρκεσε 131min χωρίς τη χρήση των δύο υπορουτίνων tim_cor και prob_distr. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι ο χρόνος προσομοίωσης περιορίζεται στα 20min. Το πλήθος των μορίωντυχαίων περιπατητών επιλέχθηκε να είναι 4000 και οι χρονικές αφετηρίες (time origins) 10000 για να εξασφαλιστεί καλή στατιστική. Το πλέγμα της προσομοίωσης ΚΜC που χρησιμοποιήθηκε είχει διαστάσεις 200.7Å κατά τον άξονα *x*, 199.2 Å κατά τον άξονα *y* και 134.2Å κατά τον άξονα *z*. Για την επίλυση με τη μέθοδο Euler χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερο πλέγμα διαστάσεων 1505.25 Å κατά τον *x*, 2988Å κατά τον *y*, 1006.5 Å κατά τον *z*. Και τα δύο πλέγματα χαρακτηρίζονταν από περιοδικές οριακές συνθήκες.

Για τις παραπάνω συνθήκες έγιναν προσομοιώσεις για σταθερές ρυθμού που προέρχονται από διαφορετικά μοντέλα του ζεολίθου (τόσο rigid όσο και flexible) και διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα αποτέλεσματα συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα γνωστών δημοσιεύσεων June et al. (4), Forester et al. (6), Snurr et al. (7) που χρησιμοποίησαν την ίδια μέθοδο υπολογισμού της διαχυτότητας .Σύγκριση των αποτελεσμάτων της μεθόδου γίνεται και με την εναλλακτική μέθοδο της αριθμητικής επίλυσης Euler. Τέλος παρουσιάζεται ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα των διαχυτοτήτων που υπολογίστηκαν από διαφορετικές μεθοδολογίες προσομοίωσης της διάχυσης και των πειραματικών μετρήσεων.

6.2. Έλεγχος του Προγράμματος

Για την κατασκευή του προγράμματος βασιστήκαμε στο αλγόριθμο των June et al. (4).Για να ελέγξουμε αν το πρόγραμμα προσομοιώνει τα σωστά το σύστημα Ξένου – Σιλικαλίτη-1 χρησιμοποιήθηκαν οι σταθερές ρυθμού του Πίνακα 3-1 και συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα των June et al.

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα 6-1,6-2, και τον πίνακα 6-1 η διάχυση είναι ταχύτερη στην *y* κατεύθυνση και αρκετά πιο αργή στην *z*,ενώ επιβεβαιώνεται και η ανισότροπη φύση των διαγώνιων στοιχείων του τανυστή διάχυσης.



Διάγραμμα 6-1.Μέση τετραγωνική μετατόπιση μορίων του ξένου σαν συνάρτηση του χρόνου από την προσομοίωση KMC στους 150K.



Διάγραμμα 6-2.Μέση τετραγωνική μετατόπιση των μορίων του ξένου από μια προσομοίωση ΚΜC στους 150K (4).

Οι συντελεστές διάχυσης που υπολογίστηκαν σε κάθε κατεύθυνση δίνονται στον πίνακα 6-1.

Διαχυτότητα ξένου (m²s⁻¹) στους 150 K			
	КМС	June et al.	June et al. MD
D_x	9.19·10 ⁻⁹	1.0·10 ⁻⁹	0.43·10 ⁻⁹
D_y	1.29·10 ⁻⁹	1.2·10 ⁻⁹	1.0·10 ⁻⁹
D_{z}	1.7·10 ⁻¹⁰	$1.7 \cdot 10^{-10}$	$0.99 \cdot 10^{-10}$
D	7.9·10 ⁻⁹	7.9 ·10 ⁻¹⁰	0.51·10 ⁻⁹

Πίνακας 6-1.Η διαχυτότητα του ξένου στους 150 Κ υπολογισμένη με την KMC της παρούσας διπλωματικής, από τους June et al. και με MD από τους ίδιους.

Στον πίνακα 6-1 παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα του προγράμματος βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της αναφοράς (4) για την ίδια μεθοδολογία. Επίσης από τον ίδιο πίνακα είναι δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων της KMC με την MD, που όπως φαίνεται είναι της ίδιας τάξης μεγέθους. Η τιμή τον παράγοντα ανισοτροπίας του Kärger f =5.12 (εξίσωση (2.39)) που υπολογίσαμε με βάση τα αποτελέσματα που έδωσε το πρόγραμμα KMC (1ⁿ στήλη πίνακα 6-1) δεν πέφτει κάτω από το όριο 4.4.

6.3. Βενζόλιο - Σιλικαλίτης-1

Επεξεργασία των σταθερών ρυθμού των Forester et al.

Στη συνέχεια έγινε προσαρμογή του προγράμματος ΚΜC για το σύστημα Βενζολίου σιλικαλίτη-1, το οποίο έχει λιγότερες μεταβάσεις μεταξύ των καταστάσεων. Το πρόγραμμα έτρεξε για τις σταθερές ρυθμού του εύκαμπτου (flexible) μοντέλου του Forester et al.στους 300 K (Πίνακας 3-2).



Διάγραμμα 6-3.Μέση μετατόπιση βενζολίου στο σιλικαλίτη-1 στους 300 Κ όπως λήφθηκε από την KMC προσομοίωση. Οι υπολογισμοί έγιναν χρησιμοποιώντας 4000 χιλιάδες μόρια βενζολίου σε ένα πλέγμα 12000 καταστάσεων θέσεων ρόφησης με 10000 αρχικούς χρόνους για την εκτίμηση της μέσης τιμής σχέση (5.1).

μεθόδους για τις σταθερές ρυθμού των Forester et al.

Πίνακας 6-2. Διαχυτότητα του Βενζολίου στο σιλικαλίτη στους 300Κ υπολογισμένοι με διάφορες

КМС		Euler method	Forester et al.
D_x	5.65·10 ⁻¹³	5.7·10 ⁻¹³	$1.65 \cdot 10^{-14}$
D_{y}	1.11.10 ⁻¹²	1.3.10 ⁻¹²	5.45·10 ⁻¹⁴
D_{z}	1.78·10 ⁻¹³	1.7·10 ⁻¹³	$0.96 \cdot 10^{-14}$
D	6.17·10 ⁻¹³	6.8·10 ⁻¹³	3.36·10 ⁻¹⁴

Οι συντελεστές που υπολογίστηκαν με την KMC και την αριθμητική επίλυση Euler βρίσκονται σε εξαιρετική συμφωνία. Αντίθετα, παρουσιάζουν διαφορά μιας τάξης μεγέθους από τα αποτελέσματα της αναφοράς (6). Το γεγονός αυτό μάλλον οφείλεται στο σταθερό χρονικό βήμα (ίσο με το μισό του χρόνου της ταχύτερης μετάβασης) στον αλγόριθμο KMC που χρησιμοποιήθηκε στην αναφορά (6). Κάτι τέτοιο, αν και προάγει σωστά το σύστημα από κατάσταση σε κατάσταση, θεωρεί ότι όλες οι μεταβάσεις, τόσο οι αργότερες όσο και οι ταχύτερες, γίνονται σε ίσα χρονικά διαστήματα. Συνεπώς δεν προσομοιώνει σωστά τη δυναμική του συστήματος.

Η στατιστική ακρίβεια των αποτελεσμάτων μπορεί να μετρηθεί και από τη σχέση του Kärger (2.35), από την οποία υπολογίζεται η διάχυση στον z ως D_z =5.03·10⁻¹³m²s⁻¹. Και







Διάγραμμα 6-4. Κατανομή πιθανότητας στους άξονες x, y, z αντίστοιχα στο μετά από χρόνο t=0.283·10⁻⁵ sec όπως υπολογίστηκε από την υπορουτίνα prob_dist για πλέγμα διαστάσεων x=200.7 Å, y=199.2 Å, z=134.2 Å

Επεξεργασία των σταθερών ρυθμού της τρέχουσας διδακτορικής διατριβής του Τ.Κολοκάθη.

Το πρόγραμμα έτρεξε για τις σταθερές ρυθμού της τρέχουσας διδακτορικής διατριβής του Τ.Κολοκάθη για το εύκαμπτο μοντέλου στους 300 K (15) και έδωσε το διάγραμμα 6-5 μέσης τετραγωνικής μετατόπισης συναρτήσει του χρόνου.

	k
$I \rightarrow S$	5.5·10 ⁶
$S \rightarrow I$	8.5·10 ⁷
$I \rightarrow Z$ (1)	7.1·10 ⁶
$I \rightarrow Z$ (2)	$6.5 \cdot 10^{5}$
$Z \rightarrow I$ (1)	9.9·10 ⁸
$Z \rightarrow I$ (2)	7.4·10 ⁷

Πίνακας 6-3. Σταθερές ρυθμού (s^{-1}) των μεταβάσεων του βενζολίου στο σιλικαλίτη-1 στους 300K.



Διάγραμμα 6-5.Μέση μετατόπιση βενζολίου στο σιλικαλίτη-1 στους 300 Κ όπως λήφθηκε από την ΚΜC προσομοίωση για σταθερές ρυθμού του εύκαμπτου μοντέλου (15).

Συντελεστές διάχυσης βενζολίου(m²s⁻¹) στους 300 K			
	КМС	Euler method	
D_x	5.2·10 ⁻¹³	5.5·10 ⁻¹³	
D_y	2.5·10 ⁻¹²	2.7·10 ⁻¹²	
D_{z}	1.9·10 ⁻¹³	2.0·10 ⁻¹³	
D	1.1·10 ⁻¹³	1.2·10 ⁻¹³	

Πίνακας6-4. Διαχυτότητα του Βενζολίου στο σιλικαλίτη στους 300Κ υπολογισμένη με δύο μεθόδους για τις δικές μας σταθερές ρυθμού.

Οι πιθανότητες κατάληψης στην ισορροπία υπολογίστηκαν PI^{eq} =0.933, PZ^{eq} =6.5·10⁻³ , PS^{eq} =5.97·10⁻² .

Επίσης από την αριθμητική επίλυση με την μέθοδο Euler πήραμε τις παρακάτω κατανομές πυκνότητας πιθανότητας (Διάγραμμα 6-6) και η KMC έδωσε την παρακάτω εξέλιξη της κατανομής πυκνότητας πιθανότητας σε διάφορους χρόνους (Διάγραμμα 6-7). Η κατανομή πυκνότητας πιθανότητας με τη μέθοδο Euler έχει υπολογιστεί σε ένα σύστημα (πλέγμα) πολύ μεγαλύτερο από την KMC και γι'αυτό και ισορροπεί (φτάνει στην κατανομή Gauss) σε πολύ μεγαλύτερους χρόνους.



Διάγραμμα 6-6. Κατανομή πιθανότητας στους άξονες x,y,z αντίστοιχα ,μετά από χρόνο t=6·10⁻⁵ s όπως υπολογίστηκε από την μέθοδο Euler για πλέγμα διαστάσεων x=1505.25 Å, y=2988 Å, z=1006.5 Å. Με κόκκινη γραμμή φαίνεται η προσαρμογή στην κανονική κατανομή Gauss (fitting).





Διάγραμμα 6-7. Κατανομή πιθανότητας στους άξονες x,y,z αντίστοιχα , στους χρόνους $t1=0.924 \cdot 10^{-9}$ sec, $t2=0.188 \cdot 10^{-5}$ sec, $t3=0.282 \cdot 10^{-5}$ sec όπως υπολογίστηκε από την KMC για πλέγμα διαστάσεων x=200.7Å, y=199.2 Å, z=134.2Å.

Για τους ίδιους χρόνους λάβαμε τα παρακάτω στιγμιότυπα της διάχυσης του Βενζολίου στο πλέγμα του Σιλικαλίτη-1.



1[°] Στιγμιότυπο t1=0.924·10⁻⁹ sec



2[°] στιγμιότυπο t2=0.188·10⁻⁵sec



3° στιγμιότυπο t3=0.282·10⁻⁵ sec

6.4.Συγκεντρωτικό διάγραμμα της διάχυσης του βενζολίου στον Σιλικαλίτη-1 στους 300K.



Διάγραμμα 6-8.Συγκεντρωτικό διάγραμμα των αποτελεσμάτων των μοριακών προσομοιώσεων μέχρι σήμερα. Η διαχυτότητα που υπολογίστηκε στην αναφορά (7) για το άκαμπτο μοντέλο ήταν 1.1·10⁻¹⁶ m²s⁻¹.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν έδειξαν ότι η μέθοδος KMC προβλέπει ικανοποιητικά τη διάχυση των αερίων μορίων του Ξένου και Βενζολίου στο Σιλικαλίτη-1 και υπολογίζει διαχυτότητες ίδιες με την αριθμητική επίλυση της εξίσωσης Master. Η KMC μπορεί να δώσει την ακριβή δυναμική από κατάσταση σε κατάσταση του συστήματος ,αλλά τα αποτελέσματά της εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το πόσο αξιόπιστες είναι οι σταθερές ρυθμού που υπολογίστηκαν για κάθε μετάβαση. Αν υπάρχουν μονοπάτια εκτός της αντίληψής μας που δεν έχουν συμπεριληφθεί στον κατάλογο των σταθερών ρυθμού η KMC δεν προσομοιώνει σωστά το σύστημα .Ο συνολικός χρόνος προσομοίωσης που επιτεύχθηκε με την KMC εξαρτάται από το σύστημα ,το μέγεθος του συστήματος, και το πλήθος των δυνατών μεταβάσεων. Η μέθοδος πλεονεκτεί έναντι της αριθμητικής επίλυσης Euler καθώς συγκλίνει ταχύτατα στην κατάσταση ισορροπίας και επιτρέπει τον απευθείας υπολογισμό της διαχυτότητας. Επίσης μπορεί να γίνει ακόμα ταχύτερη με παραλληλοποίηση. Τέλος συγκριτικά με την MD ξεπερνάει το πρόβλημα της προσομοίωσης φαινομένων που εξελίσσονται αργά ,κατά 2-3 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερους, από αυτούς που μπορούν να προσομοιωθούν με την MD.

Η διάχυση του Βενζολίου στο ζεόλιθο σε όλες τις περιπτώσεις ήταν ταχύτερη κατά μήκος του άξονα y σε σχέση με τον z και τον x,γεγονός που προκύπτει από τη γεωμετρία των καναλιών του σιλικαλίτη. Οι πιθανότητες κατάληψης στην ισορροπία που υπολογίστηκαν επιβεβαιώνουν ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις τα μόρια του βενζολίου περνούν μεγαλύτερο χρόνο σε διασταυρώσεις καναλιών (καταστάσεις Ι) και περιστασιακά μετακινούνται σε άλλες διασταυρώσεις μέσα από ευθύγραμμα ή ημιτονοειδή κανάλια.

Όσον αφορά τη μελέτη της διάχυσης του βενζολίου στο Σιλικαλίτη -1, το διάγραμμα 6-6 υπαγορεύει την ανάγκη ανάπτυξης ενός βελτιωμένου ατομιστικού μοντέλου που να προσεγγίζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα. Οι συντελεστές αυτοδιάχυσης για εύκαμπτα (flexible) μοντέλα σιλικαλίτη-1 υπερβαίνουν αρκετά τις καμπύλες των πειραματικών μετρήσεων, ενώ οι διαχυτότητες που υπολογίστηκαν για άκαμπτα (rigid) μοντέλα βρίσκονται αρκετά χαμηλότερα. Τέλος η μελέτη και προσομοίωση της διάχυσης στο σιλικαλίτη-1 θα μπορούσε να επεκταθεί και σε άλλα αρωματικά μόρια με υποκαταστάτες και περισσότερους βαθμούς ελευθερίας.

Βιβλιογραφία

 Παντατοσάκη, Ε.,. Προσομοίωση Διεργασιών Ρόφησης Αερίων σε Νανοπορώδη Υλικά,Διδακτορική Διατριβή. Αθήνα : Σχολή Χημικών Μηχανικών,Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2007.

2. J.M. Lehn, Comprehensive Supramolecular Chemistry. Pergamon, Vol8, 542-548.

3. Baerlocher, Ch, McCuster, L.B and Olson, D.H. *Atlas of Zeolite Framework Types,.* Amsterdam : 6th ed.Elsevier; 2007.

4. June, R.L., Bell, A.T and Theodorou, D.N. Transition State Studies of Xenon and SF6 Diffusion in Silicalite. *J.Phys.Chem.* 1991, 95,8866-8878.

5. D.H.Olson, G.T.Kokotailo, S.L.Lawton, W.M.Meier, J.Phys.Chem. 85 (1981), 2238-2243.

6. Forester, T. και Smith, W.,Bluemoon Simulations of benzene in Silicalite-1: Prediction of free energies and diffusion coefficients, *J.Chem.Soc.* 1997, 93(17),3349-3257.

7. R.Q.Snurr, A.T.Bell and D.N.Theodorou, Investigation of the Dynamics of Benzene in Silicalite Using Transition-State Theory, *J.Phys.Chem.*, 1994, 98,11948-11961.

63
8. C.Tzoumanekas. *Monte Carlo Simulation of Silicon-Germanium alloys, from the crystal to the amorphous and nanocrystalline phases*. Heracleion, Greece : PhD.thesis, Physics Dep.University of Crete, 2003.

9. Van Kampen, N.G., *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. s.l. : Elsevier, 3rd edition, 2007.

10. Ruthven, D.M., *Principles of Adorption and Adsorption Processes*. New York : John Wiley, 1984.

11. Haile, J.M., *Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods*. Canada : John Wiley & Sons, Inc., 1992.

12. Kärger, J. Random Walk through Two-Channel Networks: Asimple Means To Correlate the Coefficients of Anisotropic in ZSM-5 Type Zeolites, *J.Phys.Chem.* 1991, 95, 5558-5560.

13. Vineyard G.H. J. Phys. Chem. Solids . 1957, 3,121.

14. Nowak, A.K. Cheetham, A.K. Pickett, S.D. and Ramdas, S. Computer simulation of the adsorption and diffusion of benzene in silicalite ,theta-1 and a new zeolite, EU-1. *Mol.Simul.* 1989, vol.9,, 129-127.

 15. Κολοκάθης, Π. Υπολογιστική Μελέτη της Διαχυτότητας του Βενζολίου σε Σιλικαλίτη-1, Αθήνα: Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο,2010.

16. J.T.Klinowski, T.A.Carpenter, and L.F.Gladden,. (1987), Zeolites 7, p. 73.

17.C.A.Fyfe,G.J.Kennedy,G.T.Kokotailo,J.R.Lyerla,W.W.Femming, *J.Chem.Soc.Chem.C* ommun. (1975)740.

18. D.G.Hay, H.Jaeger, J.Chem.Soc.Chem. J.Chem.Soc.Chem.Commun. (1984), 1433.

19. Voter, A.F. Introduction to Kinetic Monte Carlo Method, from Radiation Effects in Solids, s.l.: Kurt E.Sickafus, Eugene A.Kotomin and Blas P.Uberuaga (Springer, NATO Publishing Unit, Dordrecht, The Netherlands, 2005).

20. N. van den Begin, L. V. C. Rees, J. Caro, and M. Bülow, Zeolites 9, 287 (1989).

21.M. Eic and D. M. Ruthven, in P. A. Jacobs and R. A. van Santen, eds., 8th Internat. Conf. on Zeolites, Amsterdam, 1989, Elsevier, Amsterdam (1989) p. 897.

22.A. Zikanova, M. Bülow and H. Schlodder, Zeolites 7, 115 (1987).

23.C. Forste, J. Kärger, H. Pfeifer, L. Riekert, M. Bülow, and A. Zikanova, *J.Chem. Soc. Faraday Trans. I* 86, 881 (1990).